



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**CAPTURA DE INTERMEDIÁRIOS DE ENXOFRE  
FORMADOS NA DESSULFURIZAÇÃO DE CARBONOS  
PREVIAMENTE MODIFICADOS COM SO<sub>2</sub>**

**DRIÉLLE MÜLLER DA SILVA**

**ORIENTADOR: Prof. NITO ANGELO DEBACHER**

**CO-ORIENTADOR: Prof. EDUARDO HUMERES**

Florianópolis, 2018  
Dez/2018

**Driéle Müller da Silva**

**CAPTURE DE INTERMÉDIÁRIOS DE ENXOFRE FORMADOS NA  
DESSULFURIZAÇÃO DE CARBONOS PREVIAMENTE  
MODIFICADOS COM SO<sub>2</sub>**

Relatório apresentado ao Departamento de Química  
da Universidade Federal de Santa Catarina,  
como requisito parcial da disciplina de  
Estágio II (QMC 5512)

---

**Prof. Nito Angelo Debacher**

---

**Prof. Eduardo Humeres**

Florianópolis  
Dez/2018



## **AGRADECIMENTOS**

Nada do que fiz até hoje foi sozinha, e não acredito em simples e pura meritocracia. Por isso, faltam páginas para agradecer não só diretamente, mas indiretamente todos os que me ajudaram na trajetória dessa graduação e deste trabalho.

Primeiramente (e principalmente), gostaria de agradecer aos meus pais, Eleonora e Egídio, que sempre fizeram de tudo pra me ajudar, seja qual fosse minha escolha. Mãe e pai, eu agradeço por todo o sacrifício feito, por todo o apoio e por toda a paciência de vocês até aqui, sem vocês eu não seria nada. Vocês são a minha base de tudo e as pessoas que eu mais amo na vida. Palavras não são suficientes pra descrever toda a gratidão que eu tenho por ter vocês na minha vida.

Aos meus orientadores, professor Nito, por ter me dado a oportunidade de fazer este trabalho e por estar sempre presente e disposto a ajudar, não só a mim, mas a qualquer aluno. Tenho muita admiração por todo o seu trabalho e dedicação, professor, muito obrigada! Professor Eduardo, por ter aceitado me orientar e por toda a paciência que teve comigo durante este ano de projeto e desenvolvimento. Sua trajetória é excepcional e uma inspiração para mim, obrigada!

Aos meus colegas de laboratório, Rafael, que apesar das diferenças ideológicas (hahah) sempre me ajudou MUITO em todo o tempo em que eu estive no laboratório (mesmo quando eu deixei de fazer café). Marília, por toda a amizade e ensinamentos. Se não fosse por você, este trabalho não estaria aqui! Muito obrigada por tudo, principalmente por ser quem você é. Te desejo toda a felicidade do mundo. Anna (xexelenta), você tornou meus dias muito melhores e mais felizes no lab, quero manter essa amizade xexelenta pra sempre. Algum dia ainda vamos para a Suíça vestindo moletom e havaianas, Grazie! Gostaria de agradecer também ao Lucas, Karina e Max, por toda a parceria no lab ao longo do tempo.

Como esses agradecimentos não envolvem somente esse trabalho, mas também tudo que levou a ele, gostaria de agradecer imensamente aos meus amigos, que estiveram comigo durante esses 4 anos de graduação e que foram completamente essenciais. Primeiro, aos eternos Olhos Ressecados: Daniel, Gabi, Nicolle, Douglas e Carla. Nenhuma amizade sai intacta após 8 anos, mas apesar de tudo, ainda estamos aqui. Amo muito vocês e agradeço por tudo. Queria agradecer também às muchachas, principalmente a Jéssica, Juliana, Samira e Débora. Por

todos os conselhos e amizade, todas as vezes que vocês me animaram e me fizeram sentir mais feliz por ter vocês do meu lado. Sou também eternamente grata às amigadas que o curso de química me trouxe, Gabi H.; Thainá; Lucas (engenharia); Vini; Schutz; Leandro; Joana e principalmente, Bru e Vic, sempre que penso em vocês meu coração enche de saudade. Nossas escolhas podem ter nos separado, mas nosso tempo juntas, em minha memória, será eterno. Gostaria de agradecer também a Pam e Dario, que estiveram muito presentes nesse tempo. E principalmente ao Rodrigo, por todo o amor e paciência (e bota paciência nisso). Por estar ao meu lado nas situações fáceis e difíceis, boas ou ruins. Por me ouvir e (pelo menos tentar ahahah) me entender, eu sei que não sou uma pessoa fácil. Muuito obrigada por tudo!

E por último, mas não menos importante, gostaria também de agradecer ao prof. Josiel (LaCBio), pela iniciativa da lista de troca de reagentes, e por ter cedido o DPBD, essencial para este trabalho, muito obrigada!!! À central de análises, por todos os RMNs feitos e ao laboratório do professor Madureira, pela análise de CG.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	11
2	REVISÃO DA LITERATURA .....	12
2.1	<i>Carbonos e carvão ativado.....</i>	<i>12</i>
2.2	<i>Redução de SO<sub>2</sub> sobre carbonos.....</i>	<i>13</i>
2.3	<i>Dimerizações consecutivas de S<sub>2</sub> e S<sub>4</sub>.....</i>	<i>17</i>
2.4	<i>Propriedades espectroscópicas dos alótropos de enxofre.....</i>	<i>19</i>
2.5	<i>Reação de Diels-Alder para captura de intermediários .....</i>	<i>20</i>
3	OBJETIVOS .....	23
3.1	<i>Objetivo Geral.....</i>	<i>23</i>
3.2	<i>Objetivos específicos.....</i>	<i>23</i>
4	METODOLOGIA .....	24
4.1	<i>Reagentes e Materiais.....</i>	<i>24</i>
4.2	<i>Purificação do cicloexano .....</i>	<i>25</i>
4.3	<i>Dessulfurização de mCA/SO<sub>2</sub> em cicloexano .....</i>	<i>25</i>
4.4	<i>Preparação do cicloexeno a partir da desidratação do cicloexanol .....</i>	<i>26</i>
4.5	<i>Reação de Diels-Alder entre cicloexeno e DPBD/DBBD .....</i>	<i>27</i>
4.6	<i>Captura de S<sub>2</sub> com reação de Diels-Alder a partir de amostra de mCA/SO<sub>2</sub> 29</i>	
4.7	<i>Segurança no laboratório .....</i>	<i>29</i>
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
5.1	<i>Dessulfurização de mCA/SO<sub>2</sub> em cicloexano .....</i>	<i>31</i>
5.2	<i>Preparação de cicloexeno a partir de cicloexanol.....</i>	<i>33</i>
5.3	<i>Espectros UV-Vis e RMN <sup>1</sup>H dos dienos.....</i>	<i>34</i>
5.4	<i>Reação de Diels-Alder entre DPDB/DBBD e cicloexeno .....</i>	<i>37</i>
5.5	<i>Captura do S<sub>2</sub> com DPBD/DBBD a partir de Reação de Diels-Alder .....</i>	<i>39</i>
5.5.1	<i>1,4-difenil-1,3-butadieno (DPBD).....</i>	<i>39</i>
5.5.2	<i>2,3-dibenzil-1,3-butadieno (DBBD).....</i>	<i>42</i>
6	CONCLUSÃO .....	45
7	REFERÊNCIAS.....	47
8	ANEXOS .....	50

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Representação estrutural de diamante, grafite, fulereno e nanotubos. <sup>9-11</sup> (Adaptado).....	12
Figura 2. Representação das bordas do tipo zigzag, braço de cadeira e plano basal. <sup>18</sup> (Adaptado) .....	14
Figura 3. Intermediários oxidados da reação de redução de SO <sub>2</sub> por carbonos. <sup>18</sup> (Adaptado).....	15
Figura 4. Mecanismo primário da redução de SO <sub>2</sub> sobre carbonos. <sup>20</sup> (Adaptado)....	15
Figura 5. Molécula de TBA, que contém dois sítios desidrogenados: borda 11,12-dirradical, onde o SO <sub>2</sub> é inserido e borda 1,2-benzino, onde o episulfeto é introduzido.....	16
Figura 6. Rota proposta para o mecanismo de transporte de enxofre. As energias relativas (kcal/mol) pertencem aos cálculos realizados a partir do modelo TBA. <sup>20</sup> (Adaptado).....	17
Figura 7. Evidências espectroscópicas da liberação de intermediários de enxofre a partir da cinética de dessulfurização do carvão ativado em cicloexano. <sup>4</sup> .....	18
Figura 8. Espectro de absorção de CS <sub>2</sub> e S <sub>2</sub> em vapor de enxofre a 370 °C e 8,7 torr. <sup>25</sup> .....	19
Figura 9. Mecanismo geral para a reação de Diels-Alder. <sup>29</sup> (Adaptado) .....	20
Figura 10. Esquemas para reações de Diels-Alder incluindo: dieno não substituído, dieno substituído com grupos doadores e demanda inversa de elétrons. <sup>30</sup> (Adaptado) .....	21
Figura 11. Reações previstas para a cicloadição [4 + 2] prevista entre dienxofre e DPBD e DBBD, formando os adutos 7 e 8. ....	21
Figura 12. Esquema do sistema de refluxo utilizado para a dessulfurização de mCA/SO <sub>2</sub> em cicloexano. ....	25
Figura 13. Reação de desidratação do cicloexanol, gerando cicloexeno e água. ....	26
Figura 14. Esquema de refluxo montado para a reação entre DPBD/DBBD e cicloexeno. ....	27
Figura 15. Esquema das reações com cicloexeno, gerando os adutos 9 e 10.....	28
Figura 16. (a) Espectro de absorbância em função do comprimento de onda para a reação de dessulfurização, em intervalos de 15 min. (b) Gráfico da relação da absorbância (215 nm) em função do tempo decorrido da reação. ....	31

Figura 17. Espectro UV-Vis de absorbância em função do comprimento de onda para o cicloexeno sintetizado, aumentando em concentração de 1 a 4. ....	33
Figura 18. Cromatograma do cicloexeno. ....	34
Figura 19. Espectro UV-Vis de 1,4-difenil-1,3-butadieno em cicloexano.....	35
Figura 20. Espectro de RMN $^1\text{H}$ para 1,4-difenil-1,3-butadieno. ....	35
Figura 21. Espectro UV-Vis do 2,3-dibenzil-1,3-butadieno.....	36
Figura 22. Espectro de RMN $^1\text{H}$ do 2,3-dibenzil-1,3-butadieno.....	37
Figura 23. Espectro de RMN $^1\text{H}$ para o aduto da reação entre cicloexeno e 1,4-difenil-1,3-butadieno. ....	38
Figura 24. Espectro de RMN $^1\text{H}$ para o aduto da reação entre cicloexeno e 2,3-dibenzil-1,3-butadieno. ....	39
Figura 25. Espectro de absorbância (u.a.) em função do comprimento de onda (nm) para a reação entre mCA/SO <sub>2</sub> e DPBD.....	40
Figura 26. Reação de Diels-Alder entre DPBD e S <sub>2</sub> , gerando o aduto 7.....	41
Figura 27. Espectro de RMN $^1\text{H}$ para o produto da reação de Diels-Alder entre S <sub>2</sub> e BPDB. ....	41
Figura 28. (a) Espectro de absorbância (u.a.) em função do comprimento de onda (nm) para a reação entre mCA/SO <sub>2</sub> e DPBD. (b) Gráfico de Absorbância (220 nm) em função do tempo (min).....	43
Figura 29. Reação de Diels-Alder entre DBBD e S <sub>2</sub> , gerando os adutos 8 e 10. ....	44
Figura 30. Espectro de RMN $^1\text{H}$ para o produto da reação entre S <sub>2</sub> e DBBD. ....	44



## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

SO<sub>2</sub> – dióxido de enxofre

S<sub>2</sub> – dióxido de enxofre

S<sub>4</sub> – tetraenxofre

DPBD – 1,4-difenil-1,3-butadieno

DBBD – 2,3-dibenzil-1,3-butadieno

mCA/SO<sub>2</sub> – carvão ativado modificado com SO<sub>2</sub>

UV–Vis Espectroscopia de absorção de luz ultravioleta e visível

RMN <sup>1</sup>H – Ressonância magnética nuclear de Hidrogênio

BTU – *British Thermal Unit*

XPS – Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

Abs. – Absorbância

*Burst* – Um breve e repentino aumento de algo

TBA – benzo[*a*]antraceno-1,2,11,12-tetradehidrogenado

HOMO – *Highest Occupied Orbital*

LUMO – *Lowest Unoccupied Orbital*

## RESUMO

Este trabalho tem como principal objetivo estudar os intermediários gerados a partir da dessulfurização de carvão ativado modificado com dióxido de enxofre,  $\text{SO}_2$  (mCA/ $\text{SO}_2$ ). O  $\text{SO}_2$  é conhecidamente um dos gases que mais contribuem para o fenômeno da chuva ácida, e tem como principal fonte as emissões causadas pela queima de combustíveis fósseis, principalmente carvão mineral. Apesar do problema crescente e a necessidade de reduzir emissões, poucos estudos apontam soluções para o problema. Resultados anteriores do grupo de Físico-química Orgânica e Fenômenos de Interfaces, situado no laboratório 214 da UFSC, mostraram que o processo de dessulfurização da matriz do carbono (previamente modificada com  $\text{SO}_2$ ) produz os alótropos dienxofre e tetraenxofre,  $\text{S}_2$  e  $\text{S}_4$  respectivamente, como intermediários da reação. Resultados obtidos neste trabalho confirmaram a reprodutibilidade dos dados obtidos anteriormente por este grupo de pesquisa, acompanhando a reação de dessulfurização de mCA/ $\text{SO}_2$  por espectroscopia UV-Vis através do aparecimento de um máximo e um mínimo, que representam duas espécies distintas de enxofre,  $\text{S}_2$  e  $\text{S}_4$ . A captura do alótropo  $\text{S}_2$ , neste trabalho, foi feita utilizando dois dienos via reação de Diels-Alder, usando 1,4-difenil-1,3-butadieno (DPBD) e 2,3-dibenzil-1,3-butadieno (DBBD) e caracterizados por espectroscopia UV-Vis e RMN  $^1\text{H}$ . A reação foi feita em refluxo e acompanhada por espectroscopia UV-Vis durante 120 min, acompanhando a formação e o desaparecimento de bandas na região de 200-300 nm.

**Palavras chave:** enxofre, dióxido de enxofre, dienxofre, carvão ativado, dessulfurização.

## 1 INTRODUÇÃO

O dióxido de enxofre,  $\text{SO}_2$ , é um gás poluente atmosférico proveniente de emissões vulcânicas, em contribuições naturais de emissão, e também por atividades antropogênicas. A emissão antropogênica é causada principalmente pela queima de combustíveis fósseis derivados do petróleo e carvão mineral que contém enxofre. O  $\text{SO}_2$  liberado para a atmosfera sofre dispersão e pode reagir com a umidade atmosférica ( $\text{H}_2\text{O}$ ), formando  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , que por sua vez pode ser oxidado a ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , produzindo a chuva ácida, que gera graves problemas ambientais. Além deste fenômeno, o  $\text{SO}_2$  é altamente arriscado a saúde humana, causando obstrução severa do sistema respiratório.<sup>1</sup>

Apesar de haver uma grande revolução na produção de energias renováveis no mundo atual, não há projeção de que sejam suficientes para substituir a utilização de carvão, pelo menos até 2040. De acordo com a *U.S Energy Information Administration*, a projeção para o consumo de carvão será provavelmente mantida estável, com aproximadamente 160 quadrilhões de BTU (*British Thermal Units*) produzidos anualmente, até 2040.<sup>2</sup>

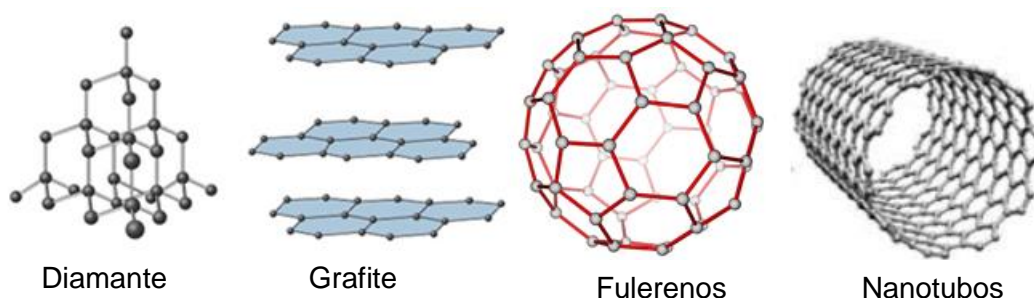
Para contornar o problema, além da produção de energias renováveis, são necessários esforços para reduzir as emissões liberadas na queima dos combustíveis fósseis, como o  $\text{SO}_2$ . Estudos anteriores do grupo de Físico-química Orgânica e Fenômenos de Interfaces, demonstraram que é possível reduzir a emissão de  $\text{SO}_2$  via reação de redução gerando enxofre elementar,<sup>3</sup> produto fácil de ser estocado. Trabalhos anteriores do grupo também mostraram evidências da existência do intermediário diênxofre,<sup>4</sup> e portanto, o objetivo será capturá-lo com o auxílio de um dieno via reação de Diels-Alder, assim como sua extrusão em uma matriz de carvão ativado previamente modificada com  $\text{SO}_2$ .

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Carbonos e carvão ativado

O carbono possui diversos alótropos de propriedades físico-químicas distintas como diamante, grafite, fulerenos, nanotubos, etc. conforme Figura 1. Tais formas, apesar de compostas pelo mesmo átomo de carbono, podem diferir quanto a dureza, transparência e propriedades físico-químicas e elétricas. Essas diferenças são devido ao arranjo estrutural dos átomos que compõe as diferentes estruturas dos materiais derivados do carbono. O carbono em sua alotropia de diamante é estruturado em ligações covalentes e está hibridizado em  $sp^3$ , o que faz com que seja considerado o material mais duro existente naturalmente, seja transparente e um ótimo material isolante elétrico. Já para a alotropia gráfitica do carbono, a hibridização  $sp^2$  nos átomos constituintes das camadas compõe o material. Isso faz com que o grafite seja opaco, macio e condutor elétrico, propriedades que são dependentes também do orbital  $\pi$  deslocalizado, causado pelos orbitais  $2p_z$  não hibridizados dos átomos de carbono pertencentes às diferentes camadas. O fulereno, é composto por apenas uma camada de carbono gráfitico, denominada de grafeno, que estruturalmente se organiza formando uma esfera de interior oco. A descoberta do fulereno fez com que o interesse em funcionalizar estruturas de carbono fossem ampliadas, devido a capacidade da inserção de moléculas biológicas à sua estrutura.<sup>5-8</sup>

**Figura 1.** Representação estrutural de diamante, grafite, fulereno e nanotubos.<sup>9-11</sup>  
(Adaptado)



O carvão é constituído basicamente de carbono amorfo e é um material sólido de origem mineral ou vegetal. É de origem vegetal quando proveniente da queima

incompleta ou destilação a seco da madeira e de origem mineral quando proveniente de matéria orgânica fossilizada.

O carvão de origem vegetal é classificado como uma forma amorfa do carbono e possui pequenos fragmentos de grafite em sua composição, quando tratado termicamente. O carvão mineral é um material de origem fóssil, composto por matéria inorgânica (compostos inorgânicos cristalinos) e matriz orgânica. Essa matriz orgânica consiste de misturas de carbono grafítico e amorfo, oxigênio, hidrogênio e pequenas quantidades de enxofre e nitrogênio, o que lhe confere caráter heterogêneo quanto a sua estrutura química. O carvão mineral quando aquecido perde os compostos voláteis (como pirenos, benzeno, antraceno, etc.) e neste processo se produz o coque.

O tratamento térmico, possibilita promover alterações estruturais e de composição no carvão vegetal, assim podendo ser nominado carvão ativado. A matriz orgânica perde átomos de oxigênio e hidrogênio aumentando muito sua área superficial específica. Na temperatura de aproximadamente 700 °C, todos os carvões possuem composição C-O-H semelhante, onde há reorganização dos arranjos aromáticos e a estrutura passa a se assemelhar mais com o grafite.<sup>3,7</sup>

Com a modificação da superfície das matrizes do carbono é possível alterar suas propriedades condutivas, que estão intimamente ligadas ao fluxo de elétrons presente na superfície/interface do sólido.<sup>12</sup> Porém, para o completo entendimento da modificação de carbonos, é necessário elucidar o mecanismo da reação tanto de adsorção como de dessorção desses materiais.

Através da liberação de SO<sub>2</sub> previamente inserido em uma matriz de carbono homogênea, é possível estudar em laboratório a redução deste poluente a fim de conhecer o mecanismo da formação de seus intermediários.

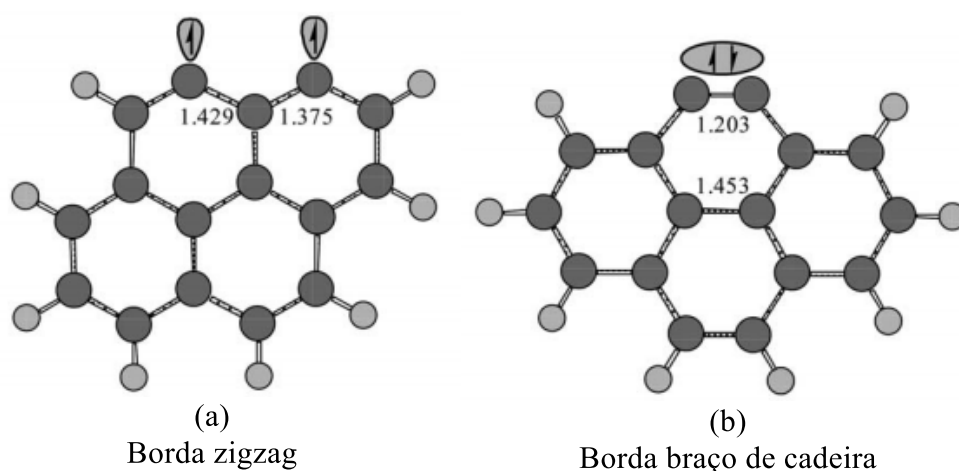
## **2.2 Redução de SO<sub>2</sub> sobre carbonos**

Estudos realizados por esse Grupo de Pesquisa mostraram que o mecanismo envolvido na redução de SO<sub>2</sub> sobre variados tipos de carbonos (grafite, óxido de grafite, óxido de grafeno, carvão vegetal, coques, carvão ativado e nanotubos de carbono) é similar e acontece conforme a reação 1. O enxofre na reação é representado como a espécie diatômica.<sup>13–16</sup>



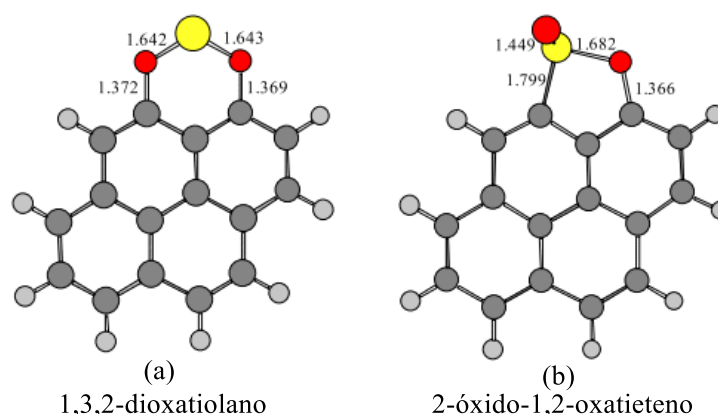
Com o auxílio de cálculos teóricos, usando como modelo o grafite, foi possível determinar os sítios ativos mais prováveis para a quimissorção de  $\text{SO}_2$ . Foi demonstrado que as bordas são os locais mais propícios para a quimissorção, enquanto que nos planos basais há apenas a possibilidade de adsorção física. Com o resultado obtido, foi possível demonstrar que o  $\text{SO}_2$  adsorve preferencialmente nas bordas do tipo zigzag (Figura 2a) e não nas do tipo braço de cadeia (Figura 2b). A representação dos sítios pode ser vista na Figura 2.<sup>17</sup>

**Figura 2.** Representação das bordas do tipo zigzag, braço de cadeia e plano basal.<sup>18</sup> (Adaptado)



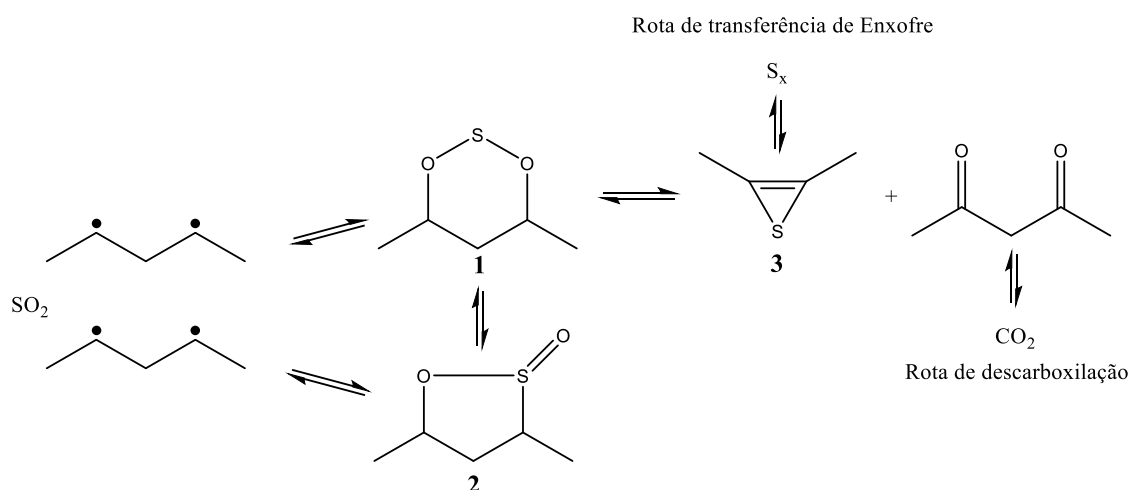
A inserção de  $\text{SO}_2$  nos sítios de zigzag ocorre através de aproximação dos átomos de oxigênio, formando um anel de seis membros, 1,3,2-dioxatolano (Figura 3a) ou por uma aproximação do átomo de enxofre e de oxigênio, formando um anel de cinco membros, 2-óxido-1,2-oxatieteno (Figura 3b). A 900 °C, as duas espécies estão em equilíbrio e representam intermediários oxidados que foram observados por XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X).<sup>4,17,18</sup>

**Figura 3.** Intermediários oxidados da reação de redução de SO<sub>2</sub> por carbonos.<sup>18</sup>  
(Adaptado)



Conforme mostrado na Figura 4, o mecanismo primário para a reação foi postulado sugerindo que o SO<sub>2</sub> se insere numa borda zigzag diradicalar da matriz de carbono formando os intermediários oxidados, Figura 4, **1** e **2**, que estão em equilíbrio. Análises do espectro de XPS para o carbono residual da reação mostraram que há enxofre não oxidado ligado a estes carbonos. Esse enxofre foi determinado como sendo um intermediário episulfeto, Figura 4, **3**.<sup>19</sup>

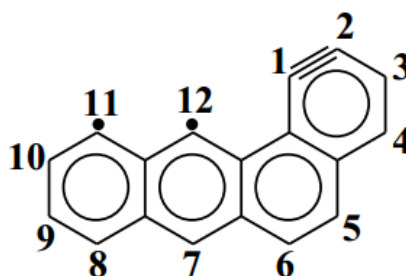
**Figura 4.** Mecanismo primário da redução de SO<sub>2</sub> sobre carbonos.<sup>20</sup> (Adaptado)



O intermediário, Figura 4, **3** (tiireno) é um episulfeto gerado por transferência do enxofre a partir do intermediário **1** para um sítio carbino braço de cadeia, Figura 2b. A partir do intermediário, Figura 4, **3** e o dicarbonilo gerado, se iniciam as rotas de liberação de enxofre e descarboxilação, independentes entre si.<sup>20</sup>

Quando a reação alcança o estado estacionário, o carbono residual pode reagir com o CO<sub>2</sub> formado para produzir SO<sub>2</sub> por reação inversa. Isso requer que o intermediário episulfeto formado possa ser convertido aos intermediários oxidados, o que sugere que ambos os sítios ativos estão fisicamente próximos. Tais condições moleculares precisaram ser levadas em conta na escolha de uma molécula modelo para os cálculos computacionais. O benz(α)ntraceno é uma estrutura simples que compreende as características necessárias para o estudo. Sendo assim, foi escolhida a molécula benzo[α]antraceno-1,2,11,12-tetradehidrogenado (TBA), conforme a Figura 5, para os cálculos teóricos.<sup>20</sup>

**Figura 5.** Molécula de TBA, que contém dois sítios desidrogenados: borda 11,12-dirradical, onde o SO<sub>2</sub> é inserido e borda 1,2-benzino, onde o episulfeto é introduzido.



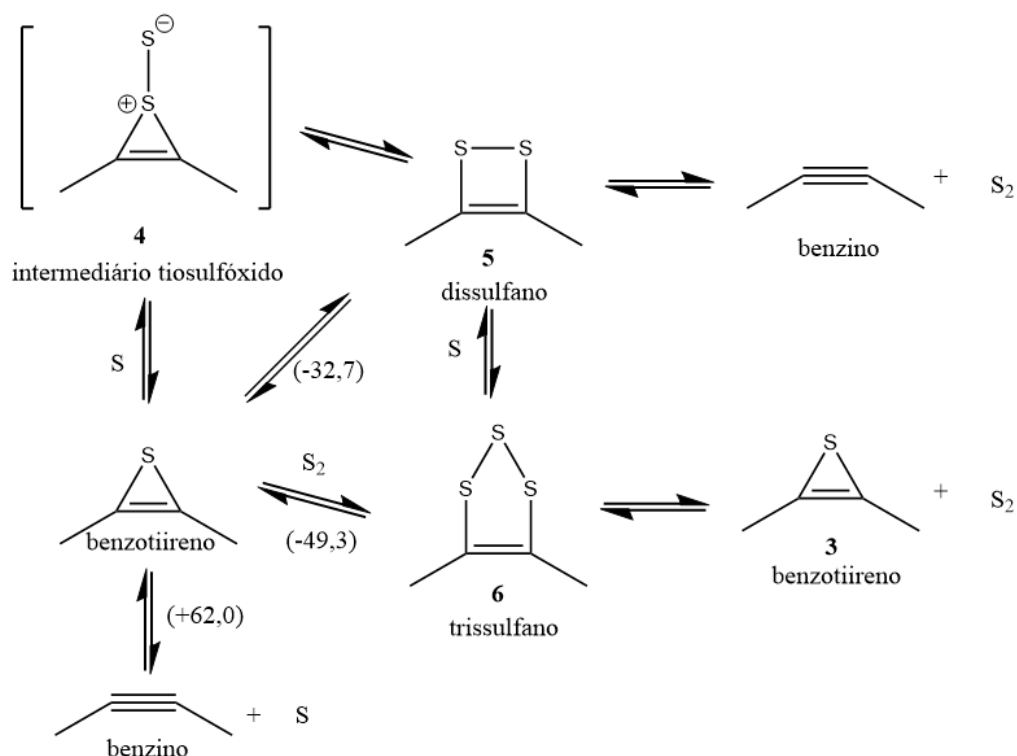
Com a molécula de TBA, foi possível realizar cálculos teóricos para elucidar o mecanismo da redução de SO<sub>2</sub> em uma matriz de carbono, resultando na liberação de enxofre e CO<sub>2</sub>, conforme o Anexo I. Assim, a rota e mecanismo de descarboxilação foi estudada, e foi possível definir que a etapa de transferência de enxofre para o sítio de carbino tem uma demanda energética bem menor que a etapa de descarboxilação.<sup>20</sup> Estes resultados levam a importante conclusão que é possível eliminar o SO<sub>2</sub> (chuva ácida) sem produzir CO<sub>2</sub> (efeito estufa).

O sítio de 1,2-benzino, Figura 5, é extremamente reativo e eletrofílico, sendo assim um ótimo sítio para o enxofre ser inserido e consequentemente iniciar o seu transporte, como mostra a Figura 6. Para isso, foi proposto um mecanismo onde, após a extrusão de enxofre atômico a partir do tiireno, Figura 4, **3**, o enxofre é capaz de reagir com outro tiireno através um intermediário tiosulfóxido, Figura 6, **4**, então gerando um dissulfano, Figura 6, **5**, que por sua vez pode eliminar dienxofre e benzino (estrutura insaturada inicial). Outra possibilidade é dissulfano, Figura 6, **5**,



reagir com um terceiro átomo de enxofre, formando o trissulfano, Figura 6, 6, e consequentemente liberar enxofre diatômico, regenerando tiireno.

**Figura 6.** Rota proposta para o mecanismo de transporte de enxofre. As energias relativas (kcal/mol) pertencem aos cálculos realizados a partir do modelo TBA.<sup>20</sup>  
(Adaptado)



A partir da estabilidade relativa das espécies, de 32,7 kcal/mol para dissulfano e 49,3 kcal/mol para o trissulfano, é possível dizer que suas estabilidades aumentam conforme o número de átomos de enxofre inseridos. Com isso, a formação do trissulfano a partir de dissulfano ou do benzotiireno permite a extrusão do enxofre em sua forma  $S_2$ , que é mais estável e permite a possibilidade de regenerar o sítio de benzotiireno, estabelecendo um equilíbrio entre as espécies que pode funcionar como um ciclo de liberação-captura de enxofre.

### 2.3 Dimerizações consecutivas de $S_2$ e $S_4$

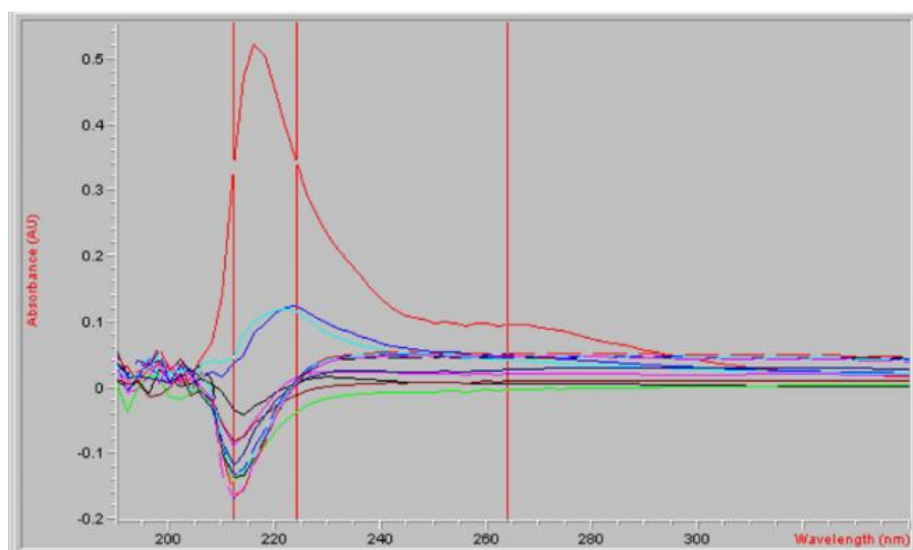
Estudos anteriores investigando a cinética de dessulfurização de carbonos modificados com  $SO_2$ , mostraram que há uma rápida liberação do enxofre inserido nos primeiros 5 min. Nesse estudo, também foi mostrado que a dessulfurização

acontece por duas reações de segunda ordem, uma rápida, correspondente à dimerização de  $S_2$ , formando  $S_4$  (Reação 2) e uma lenta, coincidente com a dimerização de  $S_4$ , formando  $S_8$  (Reação 3).<sup>4</sup>



Estes alótropos são particularmente interessantes, porém difíceis de serem obtidos puros a baixa temperatura.

**Figura 7.** Evidências espectroscópicas da liberação de intermediários de enxofre a partir da cinética de dessulfurização do carvão ativado em cicloexano.<sup>4</sup>



O dióxifre,  $S_2$ , tem sido estudado em forma indireta por captura uma vez gerado de outra molécula.<sup>21</sup> O tetraenxofre,  $S_4$ , somente tem sido estudado teoricamente e em fase gasosa. Assim, os espectros UV destas espécies em solução, a temperatura ambiente, não são conhecidos na literatura e são bastante particulares conforme mostrado na Figura 7.

Em trabalhos anteriores no nosso grupo de pesquisa foram encontradas evidências que mostraram a existência do intermediário dióxifre, demonstrado na Figura 7 com uma banda em 215 nm e um platô em 250-270 nm, faixa onde vapores de  $S_2$  foram observados.<sup>4</sup> Após este *burst* inicial, a banda em 215 nm foi deslocada

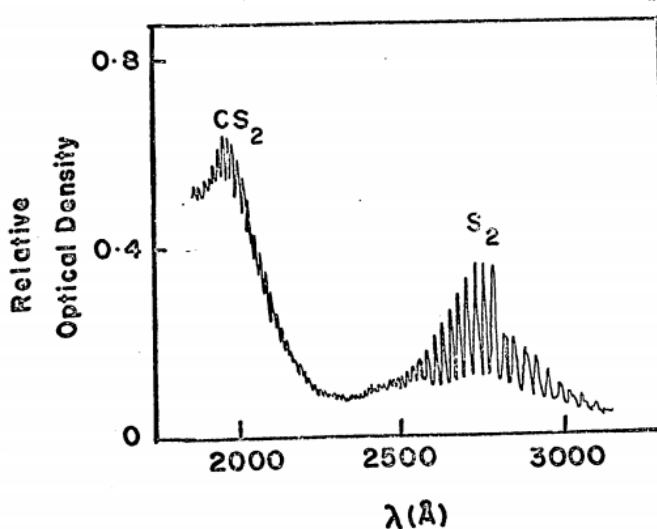
para aproximadamente 225 nm, decrescendo em intensidade enquanto um mínimo em 212 nm surgiu, acentuando-se com o tempo.

## 2.4 Propriedades espectroscópicas dos alótropos de enxofre

O enxofre é um elemento peculiar que demonstra uma miríade de alótropos, que por sua vez absorvem em comprimentos de onda específicos e diferentes entre si. Em solventes orgânicos, enxofre sólido absorve especialmente abaixo de 390 nm.<sup>22</sup> O alótropo mais estável de enxofre, S<sub>8</sub> cíclico, apresenta uma absorção dupla típica na região de 260-280 nm, que se mostra independente do solvente utilizado.<sup>23</sup> O estudo dos alótropos com um número menor de átomos de enxofre (S<sub>n</sub>, n > 6) são particularmente complicados devido sua alta instabilidade a temperatura ambiente.

Apesar de não ter sido observado puro, o alótropo de tetraenxofre, S<sub>4</sub>, existe em misturas de vapor de enxofre na forma de dois isômeros, que absorvem na região de 520-530 nm e 560-660 nm. Cálculos teóricos mostram que ambos os isômeros são consideravelmente mais estáveis do que 2S<sub>2</sub>, fazendo com que a dimerização ocorra espontaneamente.<sup>24</sup>

**Figura 8.** Espectro de absorção de CS<sub>2</sub> e S<sub>2</sub> em vapor de enxofre a 370 °C e 8,7 torr.<sup>25</sup>



Apesar da dificuldade, o alótropo dienxofre, S<sub>2</sub>, pôde ser identificado em temperaturas de 185 °C e pressão de 0,43 torr a partir de estudos com vapor de enxofre. Com o decréscimo da temperatura, S<sub>2</sub> foi convertido a enxofre ortorrômbico.

Assim, enxofre diatômico pôde ser observado em bandas a 190-210 nm, em vapor acima de 250 °C e em vapor a 370 °C com um máximo em 270 nm, conforme Figura 8.<sup>25</sup>

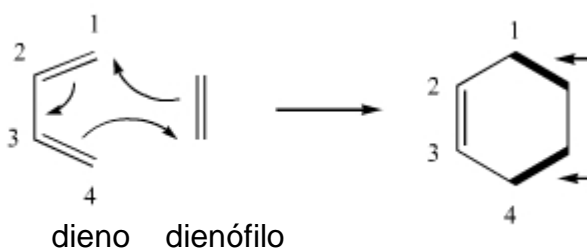
Um dos métodos de geração de S<sub>2</sub> a temperatura ambiente consiste da liberação de ligações tensionadas S-S singlete substituídas em antracenos. O S<sub>2</sub> liberado foi capturado com dienos conjugados por reações de Diels-Alder.<sup>26</sup> Correspondentemente, experimentos mostraram que 1,3-dienos tratados com enxofre elementar, S, resultavam em reações de captura que incluíam dentre uma mistura de produtos, moléculas de S<sub>2</sub> capturados por dienos.<sup>21</sup>

O acompanhamento da reação por espectroscopia UV-Vis também se torna possível pois ligações S-S formam cromóforos quando ligadas a grupos etila e em hexano, mostram dois máximos em 194 e 250 nm.<sup>27</sup>

## 2.5 Reação de Diels-Alder para captura de intermediários

A reação de Diels-Alder, Figura 9, consiste basicamente em uma cicloadição [4 + 2] entre um dieno, molécula conjugada com quatro elétrons  $\pi$ , e um alceno com dois elétrons  $\pi$ , chamado de dienófilo. A reação ocorre em uma única etapa, sendo assim denominada de reação concertada, onde duas novas ligações  $\sigma$  são formadas a partir dos elétrons provenientes das ligações  $\pi$ .<sup>28</sup>

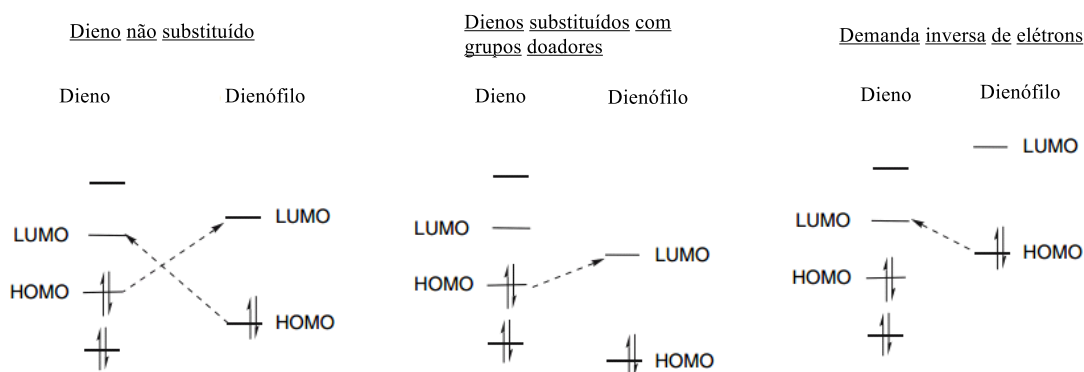
**Figura 9.** Mecanismo geral para a reação de Diels-Alder.<sup>29</sup> (Adaptado)



As reações acontecem a partir da interação entre HOMO (*Highest Occupied Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Orbital*) do dieno e dienófilo. Existem três casos possíveis de interações entre os orbitais, Figura 10: o primeiro caso remete a um dieno e um dienófilo ambos não substituídos, o que faz com que haja interação igualitária entre HOMO/LUMO do dieno e dienófilo; o segundo caso acontece com um dieno rico e um dienófilo pobre em elétrons, onde o HOMO do dieno é capaz de

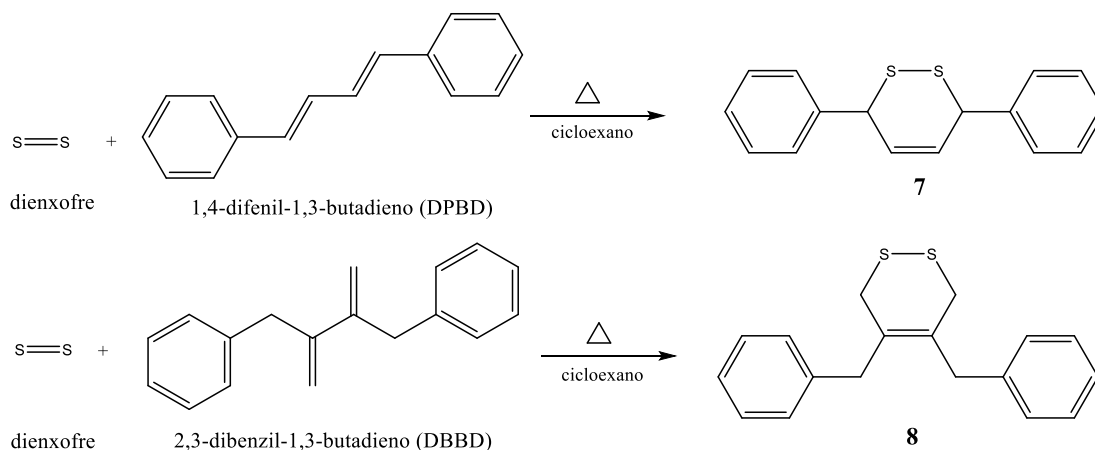
interagir com o LUMO do dienófilo; o terceiro caso trata da demanda inversa de elétrons, em que o dieno é pobre e o dienófilo rico em elétrons, assim, o LUMO do dieno é quem reagirá com o HOMO do dienófilo.<sup>30</sup>

**Figura 10.** Esquemas para reações de Diels-Alder incluindo: dieno não substituído, dieno substituído com grupos doadores e demanda inversa de elétrons.<sup>30</sup> (Adaptado)



Portanto, é possível que a partir da reação de dessulfurização do carvão ativado previamente modificado com SO<sub>2</sub> seja possível capturar por Diels-Alder o intermediário dienxofre gerado usando dienos, como mostra a Figura 11.

**Figura 11.** Reações previstas para a cicloadição [4 + 2] prevista entre dienxofre e DPBD e DBBD, formando os adutos **7** e **8**.



Ambos os dienos demonstram formar adutos cíclicos com anéis de seis membros quando reagem com o dienxofre, fato que pode auxiliar na captura, devido à alta estabilidade desse tipo de anel.

Já foi demonstrado também, que a partir de ligações S-S tensionadas em 1,4-diselenotetrasulfetos foi possível capturar  $S_2$  utilizando o dieno DBBD, porém, em condições experimentais diferentes das que foram utilizadas neste trabalho.<sup>31</sup>

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 *Objetivo Geral***

Estudar os intermediários de enxofre formados na dessulfurização de carbonos previamente modificados com SO<sub>2</sub>.

#### **3.2 *Objetivos específicos***

- Obter os espectros UV-Vis do produto da dessulfurização de carvão ativado previamente modificado com SO<sub>2</sub> (mCA/SO<sub>2</sub>) em cicloexano e compará-los com resultados da literatura.
- Preparar um dienófilo (cicloexeno) e testar os dienos.
- Obter os adutos das reações de Diels-Alder entre cicloexeno e os dois dienos: 1,4-difenil-1,3-butadieno (DPBD) e 2,3-dibenzil-1,3-butadieno (DBBD).
- Realizar a dessulfurização de mCA/SO<sub>2</sub> em cicloexano na presença de DPBD e, posteriormente, com DBBD.
- Capturar o intermediário S<sub>2</sub>, liberado por mCA/SO<sub>2</sub> em cicloexano, por reação de Diels-Alder utilizando DPBD e DBBD.
- Caracterizar os produtos obtidos por RMN <sup>1</sup>H e espectroscopia UV-Vis.

## 4 METODOLOGIA

Os espectros de UV-Vis foram obtidos utilizando o espectrofotômetro Hewlett-Packard Agilent 8452a Diodo Array localizado no laboratório 214 do Departamento de Química – UFSC. Todas as amostras foram feitas utilizando Cicloexano (VETEX, P.A.) como solvente e cubetas de quartzo (190 a 2500 nm).

As análises de RMN  $^1\text{H}$  foram feitas com o espectrofotômetro VARIAN AC 200 ou 400 MHz, estabelecido na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC, utilizando clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como solvente e o software MESTRENOVA para tratamento de dados. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) foram registrados utilizando tetrametilsilano (TMS,  $\delta = 0,0$  ppm) como referência interna.

Para a análise cromatográfica do cicloexeno foi usado o cromatógrafo Shimadzu GC-2014, localizado no laboratório 216 do Departamento de Química – UFSC. Foi utilizada a coluna DB-5MS (C18) – 30 m / 0,25 mm / 0,25  $\mu\text{m}$ .

Neste trabalho, foi utilizado o carvão ativado adquirido da Carbomafra S.A.; Santa Catarina; Brasil, que foi ativado ao vapor a 700  $^\circ\text{C}$  e desmineralizado por tratamento com HCl e HF.<sup>4</sup>

Para a modificação com  $\text{SO}_2$ , a amostra de carvão ativado é pré-tratada a 700  $^\circ\text{C}$  por 3 horas sob fluxo de He a 40 mL/min, para que seja possível eliminar a umidade da amostra e possíveis contaminantes. Após o pré-tratamento, inicia-se um fluxo de 50 mL/min de  $\text{SO}_2$  puro a 630  $^\circ\text{C}$  por 6 horas.<sup>8</sup> Após o tratamento, o teor de enxofre foi medido por análise elementar CHNS resultando em 7,2 % de S.

### 4.1 Reagentes e Materiais

- Cicloexano, Vetex P.A.;
- Carvão ativado, Carbomafra S.A.;
- Cicloexanol, Lafan;
- Ácido Fosfórico, Isofar;
- 1,4-difenil-1,3-butadieno, Sigma Aldrich;
- 2,3-dibenzil-1,3-butadieno, Sigma Aldrich;
- Sistema de destilação simples;
- Sistema de refluxo;
- Termômetro com junta esmerilhada;



- Manta de aquecimento;
- Controlador de potência MQCPT 2000 P, Microquímica Ind. e Com. Ltda.;
- Peneira molecular 5 Å; 1,6 mm em pellets; Sigma Aldrich;

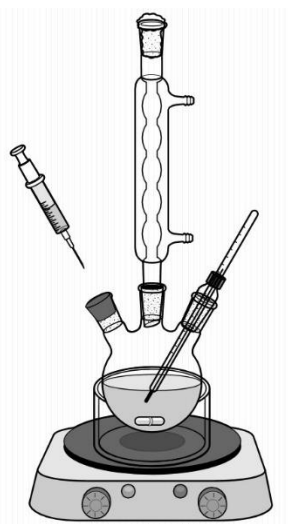
#### **4.2 Purificação do cicloexano**

Para total integridade do solvente, o cicloexano foi purificado adicionando-se carvão ativado, agitado manualmente e deixado em repouso por 12 horas. Em seguida, foi filtrado a vácuo e adicionado peneiras moleculares de 5 Å previamente secas em mufla a 300 °C por 2 horas. A seguir, foi destilado e armazenado para utilização.<sup>32</sup>

#### **4.3 Dessulfurização de mCA/SO<sub>2</sub> em cicloexano**

O sistema de refluxo, Figura 12, montado em uma capela de exaustão consiste de um balão de três bocas, um condensador de bolas, uma chapa de aquecimento com agitação magnética e um recipiente de metal para banho de óleo vegetal.

**Figura 12.** Esquema do sistema de refluxo utilizado para a dessulfurização de mCA/SO<sub>2</sub> em cicloexano.

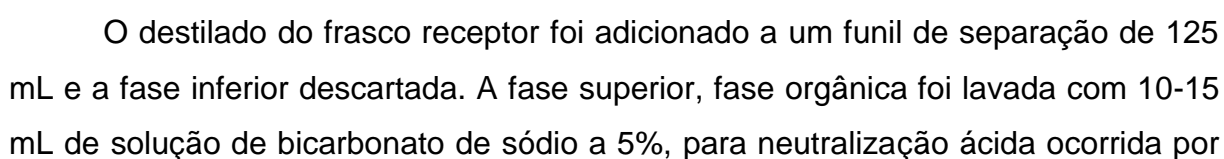


Em uma das bocas do balão foi colocado um termômetro e na outra um septo de borracha, para a retirada de alíquotas das amostras. As alíquotas foram retiradas pelo septo utilizando uma seringa de vidro com agulha de aço inox de 15 cm e filtro

Ao sistema de refluxo foi adicionada uma massa de 0,194 g de mCA/SO<sub>2</sub> a um balão de 1,0 L, contendo 500 mL de ciclohexano à temperatura ambiente (25 °C). Imediatamente foi coletada uma alíquota correspondente ao tempo zero. A cada 5 min foram retiradas alíquotas de 1 mL do balão reacional, durante 60 min.

#### 4.4 Preparação do cicloexeno a partir da desidratação do cicloexanol

**Figura 13.** Reação de desidratação do cicloexanol, gerando cicloexeno e água.



vapor durante a destilação e a nova fase inferior foi descartada. O produto (fase orgânica) foi adicionado a um Erlenmeyer seco de 50 mL juntamente com  $\text{CaCl}_2$  anidro e mantido sob agitação leve durante cerca de 10 minutos.

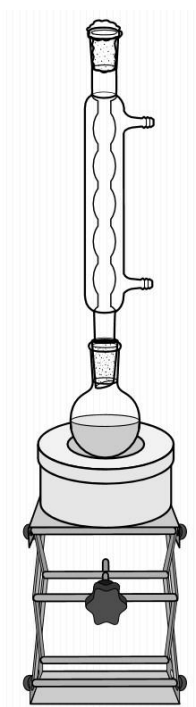
O cicloexeno, obtido seco, foi destilado novamente para um balão receptor seco de 25 mL, usando o mesmo procedimento anterior.<sup>33</sup>

A pureza foi determinada via análise de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (FID) e espectroscopia UV-Vis.

#### 4.5 Reação de Diels-Alder entre cicloexeno e DPBD/DBBD

Para testar a viabilidade dos dienos na reação com mCA/SO<sub>2</sub> foram primeiramente realizadas reações de Diels-Alder contendo os dois dienos, separadamente, utilizando o cicloexeno sintetizado como dienófilo.

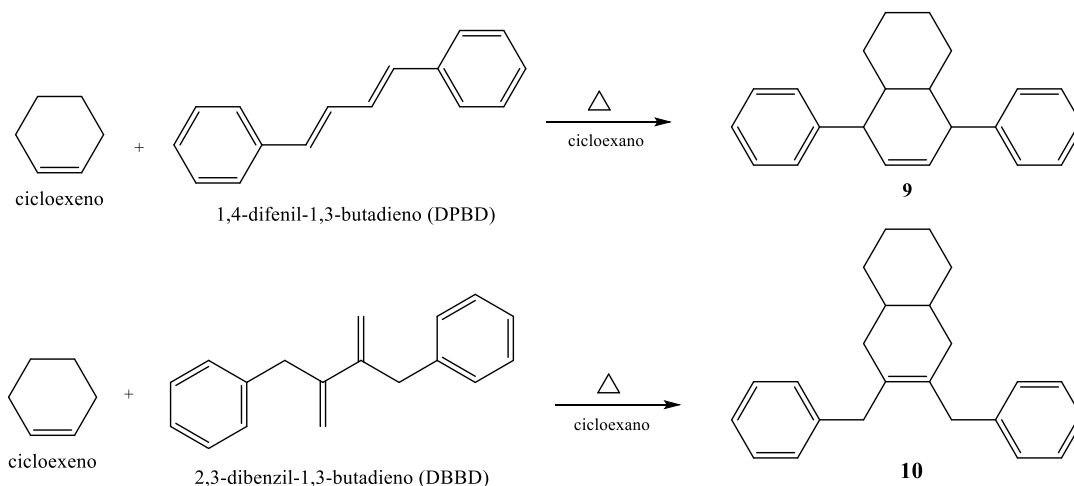
**Figura 14.** Esquema de refluxo montado para a reação entre DPBD/DBBD e cicloexeno.



Foi montado um sistema de refluxo, Figura 14, composto por um balão de fundo redondo de 25 mL, conectado por uma junta de vidro esmerilhado a um condensador de bolas. O balão foi disposto num recipiente contendo óleo vegetal,

sob uma chapa com aquecimento controlado. Todo o sistema foi montado dentro de uma capela de exaustão sob agitação magnética.

**Figura 15.** Esquema das reações com cicloexeno, gerando os adutos **9** e **10**.



O cicloexeno previamente sintetizado foi adicionado ao balão de fundo redondo contendo cicloexano e os dienos respectivos, DPBD e DBBD, Figura 15. A mistura foi refluxada por aproximadamente 6h. Em seguida, essa mistura foi resfriada até temperatura ambiente e rota evaporada para a remoção do cicloexano e obtenção do aduto sólido. As quantidades utilizadas em cada reação estão mostradas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Quantidades utilizadas para as reações entre cicloexeno e os dienos.

		Quantidade em mol (mmol)	Massa (mg)	Volume (mL)
<b>DPBD</b>	Cicloexano			10
	Cicloexeno	1,28		0,13
	DPBD	1,0	206	
<b>DBBD</b>	Cicloexano			5
	Cicloexeno	0,32		0,20
	DBBD	0,125	44	

Como a reação com cicloexeno serviu apenas de teste, os produtos não foram purificados, mas imediatamente analisados por RMN  $^1\text{H}$ .

#### 4.6 Captura de S<sub>2</sub> com reação de Diels-Alder a partir de amostra de mCA/SO<sub>2</sub>

Foi montado um sistema de refluxo, como mostra a Figura 12, usando um balão de três bocas de 100 mL, conectado por uma junta de vidro esmerilhado a um condensador de bolas. O balão foi disposto num recipiente contendo óleo vegetal, que por sua vez estava em contato com uma chapa com aquecimento controlado e agitação magnética. Todo o sistema foi montado dentro de uma capela de exaustão.

A amostra previamente modificada com SO<sub>2</sub> foi adicionada ao balão contendo cicloexano e o dieno, DPBD ou DBBD, conforme Tabela 2. A mistura foi refluxada por 120 min e durante esse tempo, alíquotas de 0,5 µL foram coletadas a cada 5 min, diluídas em 600 µL de cicloexano e lidas no espectrofotômetro UV-Vis. Após o término da reação, a mistura foi filtrada para separação do aduto e carvão ativado, e o solvente contendo o aduto foi rota evaporado e analisado por RMN <sup>1</sup>H. As quantidades utilizadas podem ser vistas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Quantidades de reagentes e solventes utilizados para as reações de Diels-Alder entre S<sub>2</sub> e DPBD/DBBD.

		Quantidade (mmol)	Massa (mg)	Volume (mL)
DPBD	Cicloexano			50
	mCA/SO <sub>2</sub>	0,05 / S <sub>2</sub>	50	
	DPBD	0,19	45	
DBBD	Cicloexano			50
	mCASO <sub>2</sub>	0,05 /S <sub>2</sub>	50	
	DBBD	0,50	117	

#### 4.7 Segurança no laboratório

O cicloexano que foi utilizado nas reações de dessulfurização foi purificado para ser usado novamente, conforme o procedimento no **item 4.2**. O cicloexano rotaevaporado ou utilizado nas reações de Diels-Alder foi armazenado para descarte separadamente conforme sua composição.

Neste trabalho, o único solvente orgânico clorado utilizado foi CDCl<sub>3</sub>, nas análises de RMN <sup>1</sup>H, que foi usado em pequenas quantidades. Esse solvente foi descartado separadamente, por ser um solvente clorado e deuterado.

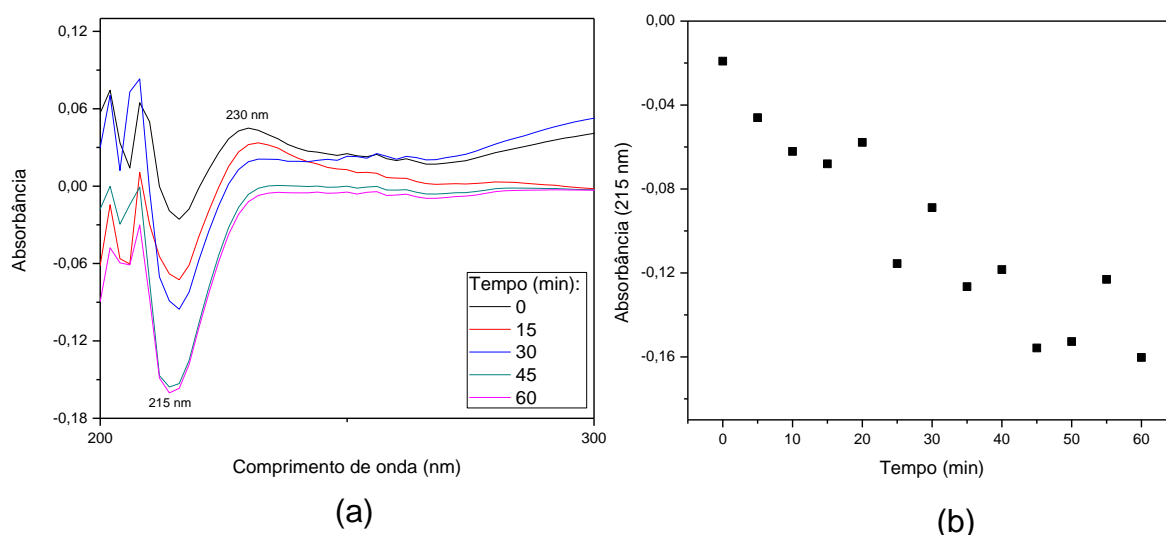
Os resíduos restantes foram descartados conforme composição (aquoso e orgânico), sendo recolhido por uma empresa especializada para tratamento e descarte final adequado.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Dessulfurização de mCA/SO<sub>2</sub> em cicloexano

A reação de dessulfurização foi acompanhada por espectroscopia UV-Vis. Nos primeiros instantes, houve o aparecimento de uma banda em 230 nm, com um leve mínimo em 215 nm. Ao decorrer do experimento, a banda em 230 nm desapareceu ao mesmo tempo em que a banda em 215 nm com absorbância negativa aumentou em intensidade, conforme demonstra a Figura 16a. A Figura 16b mostra a relação da absorbância (215 nm) em função do tempo decorrido da reação.

**Figura 16.** (a) Espectro de absorbância em função do comprimento de onda para a reação de dessulfurização, em intervalos de 15 min. (b) Gráfico da relação da absorbância (215 nm) em função do tempo decorrido da reação.



O experimento corrobora com resultados anteriores do grupo de pesquisa e mostra reprodutibilidade. Em experimentos anteriores houve aumento da absorbância em aproximadamente 215 nm, no início da reação, que decaíam para uma banda em 225 nm com um mínimo em 212 nm, como mostra a Figura 7.<sup>4</sup>

A Tabela 3 mostra a relação de tempo (min) e a temperatura do ambiente reacional (°C). As temperaturas foram tomadas ao mesmo tempo em que as alíquotas foram retiradas para leitura, conforme a Tabela 3. Ao relacionar a temperatura com a absorbância registrada no UV-Vis, é possível notar que antes da temperatura de ebulição do cicloexano ser atingida ( $T_{eb} \approx 81\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), a banda em 230 nm já não existia mais. Aos 30 min, com  $T = 67\text{ }^{\circ}\text{C}$ , apenas a banda com

absorbância negativa em 215 nm aumentava em intensidade, como mostra a Figura 16b e Tabela 3.

**Tabela 3.** Relação de tempo (min), temperatura do ambiente reacional (°C) e absorbância em 215 nm.

Tempo (min)	Temperatura (°C)	Abs (215 nm)
0	27	-0,0191
5	32	-0,0496
10	40	-0,0621
15	46	-0,0680
20	57	-0,0587
25	63	-0,1156
30	67	-0,0889
35	72	-0,1265
40	76	-0,1184
45	79	-0,1558
50	84	-0,1527
55	84	-0,1231
60	84	-0,1602

Como mostrado na Figura 7, a banda em 230 nm está relacionada com o aparecimento do intermediário S<sub>2</sub>, que é rapidamente liberado e então consumido, por isso sua concentração decresce com o tempo. Com isso, foi possível sugerir que este consumo rápido de S<sub>2</sub> se deve à sua dimerização, onde S<sub>2</sub> sofre colisões associativas para formar o dirradical ·S<sub>4</sub>·, representado por uma absorção negativa e crescente com o tempo, em 215 nm.

A absorção negativa de S<sub>4</sub> pode ser explicada com a relação entre absorbância e transmitância, que se dá pela Equação 1:

$$A_y = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

A = Absorbância;

T = Transmitância;



$I_0$  = Intensidade de energia emitida pela fonte;

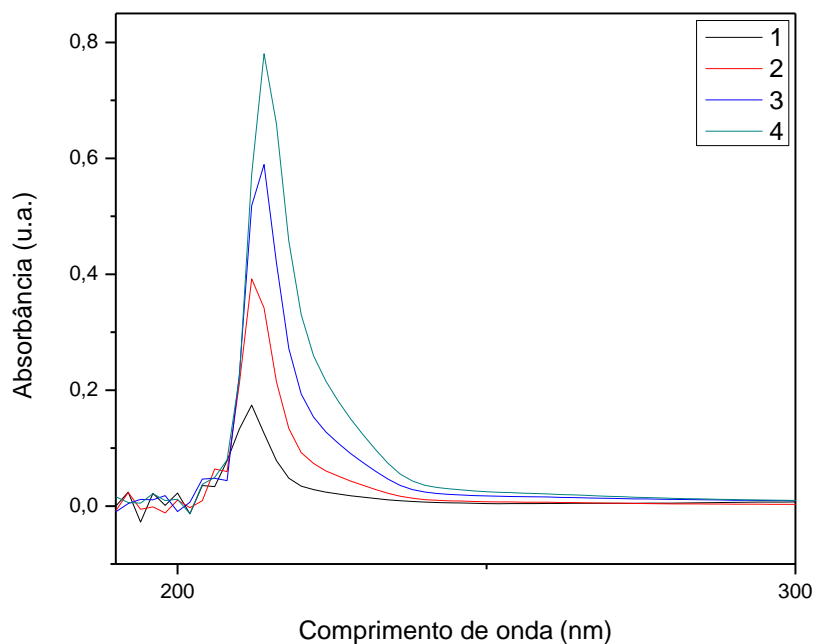
$I$  = Intensidade de energia captada pelo detector;

Desta forma, uma absorbância de 1 u.a. significa uma transmitância de 0,1; ou seja, a amostra absorveu 90 % da luz incidida pela fonte e 10 % apenas foram registrados pelo detector. Para uma absorbância de 0 u.a. e 1 de transmitância, toda a energia incidida sobre a amostra é registrada pelo detector. O mesmo raciocínio segue para uma absorbância de -0,30 u.a., que tem um valor de transmitância 2, expressando que o valor de energia detectado foi maior do que o aplicado anteriormente pela fonte. Com isso, pode-se inferir que o dirradical  $\cdot S_4\cdot$  possa emitir energia, o que leva seus valores de absorbância a serem negativos.

## 5.2 Preparação de cicloexeno a partir de cicloexanol

Para determinar a pureza do cicloexeno preparado, foi feita primeiramente uma análise por espectroscopia UV-Vis utilizando cicloexano como solvente, conforme mostra a Figura 17.

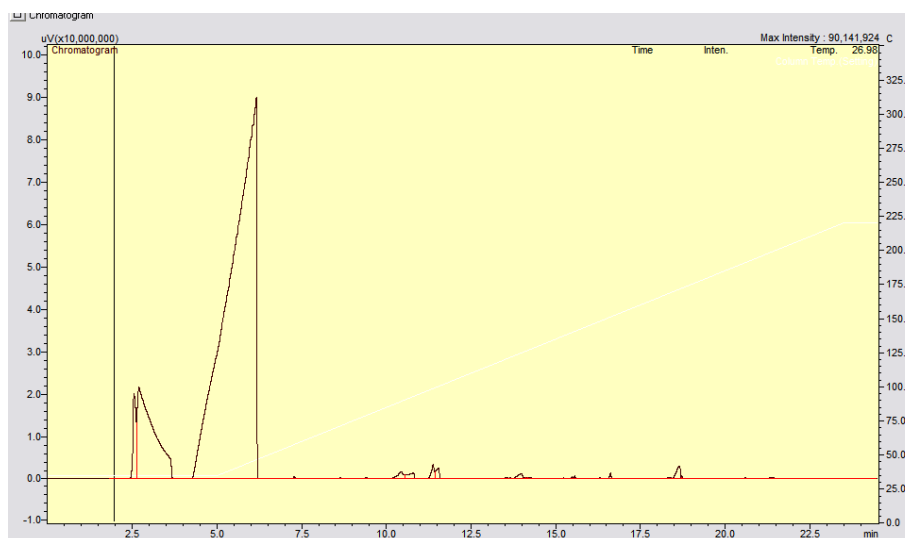
**Figura 17.** Espectro UV-Vis de absorbância em função do comprimento de onda para o cicloexeno sintetizado, aumentando em concentração de 1 a 4.



Os espectros mostram uma banda incompleta, devido a incapacidade do equipamento de ler comprimentos de onda menores que 200 nm. O comprimento de onda máximo do cicloexeno foi postulado como 207 nm, de acordo com a 64ª edição do *Handbook of Chemistry and Physics*.<sup>34</sup>

Também foi realizada uma análise de cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (FID) para determinar a pureza do cicloexeno sintetizado, conforme a Figura 18.

**Figura 18.** Cromatograma do cicloexeno.



O primeiro pico a aparecer no Cromatograma corresponde ao eluente, diclorometano, seguido pelo cicloexeno, com  $T_r = 5,519$  min. Os demais picos são relacionados a impurezas detectadas, porém, em relação ao cicloexeno, suas concentrações são muito pequenas, portanto, desprezíveis. Os resultados da análise mostram que o cicloexeno sintetizado serve para ser usado na reação de Diels-Alder para o teste de dienos.

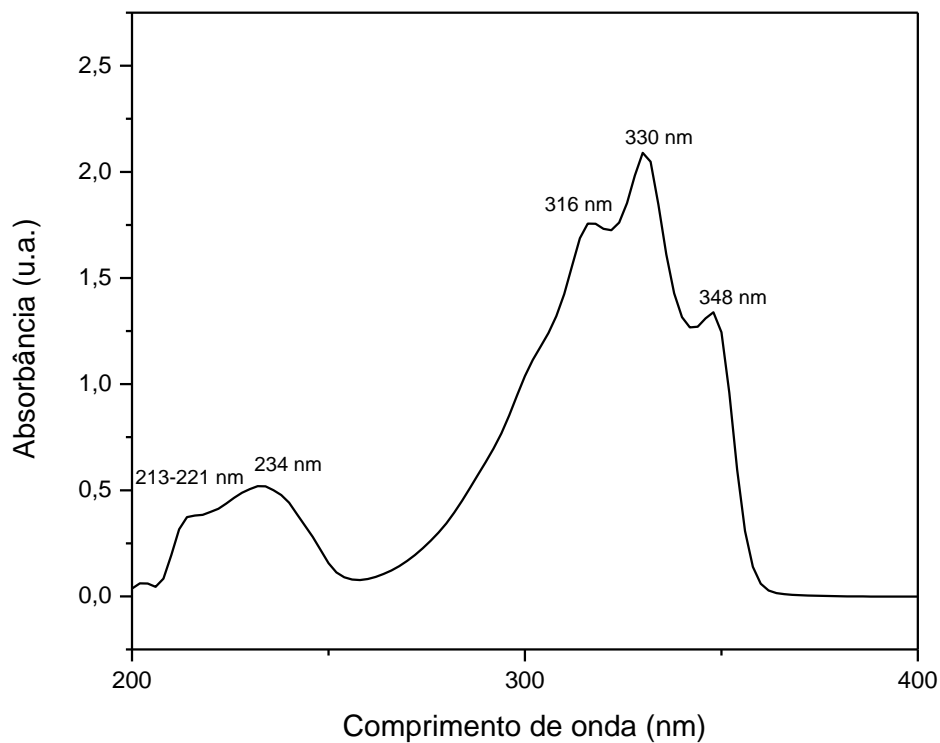
### 5.3 Espectros UV-Vis e RMN $^1\text{H}$ dos dienos

Leituras dos espectros UV-Vis e RMN  $^1\text{H}$  dos dienos, DPBD e DBBD, foram realizados a fim de compará-los aos espectros da reação de Diels-Alder respectivos.

A partir do espectro UV-Vis do DPBD foi possível identificar uma banda característica do dieno em 234 nm, acompanhada de um ombro em

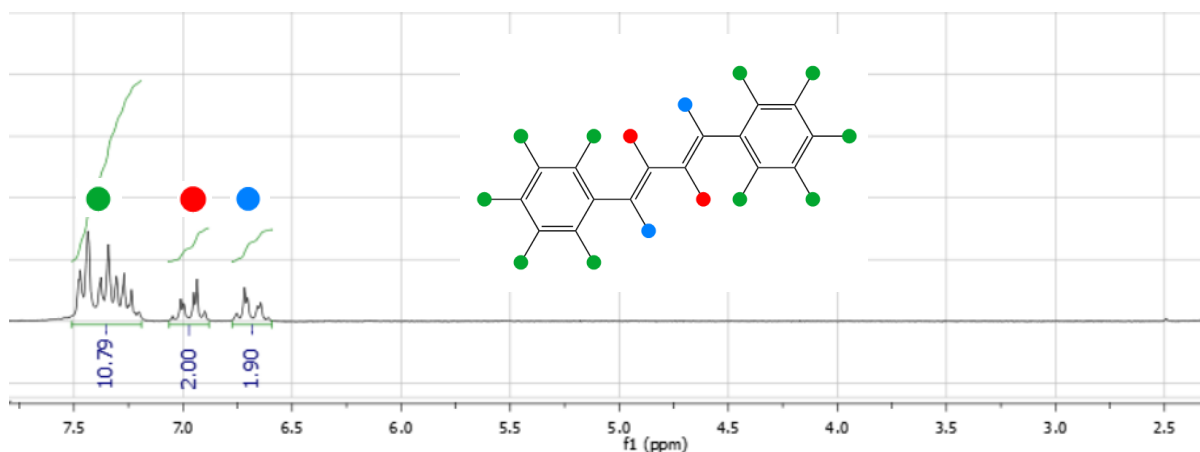
aproximadamente 215 nm. Há também a aparição de bandas na região de 316-348 nm, conforme a Figura 19.

**Figura 19.** Espectro UV-Vis de 1,4-difenil-1,3-butadieno em cicloexano.



Para o mesmo dieno, também foi realizada a análise de RMN  $^1\text{H}$ , conforme a Figura 20. O espectro mostra picos na região de 7,2-7,5 ppm, equivalentes à região aromática da molécula, com integral correspondente a 10 hidrogênios.

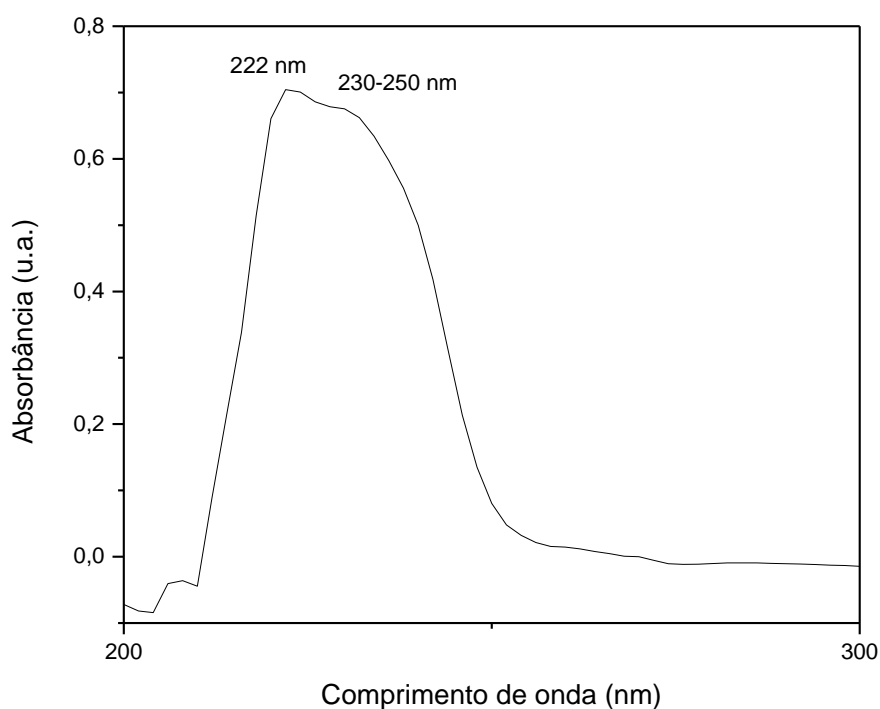
**Figura 20.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para 1,4-difenil-1,3-butadieno.



Há também a aparição de picos na região de 7 ppm e 6,7 ppm, ambas correspondendo a 2 hidrogênios cada, podendo estes serem relacionados às ligações duplas do dieno.

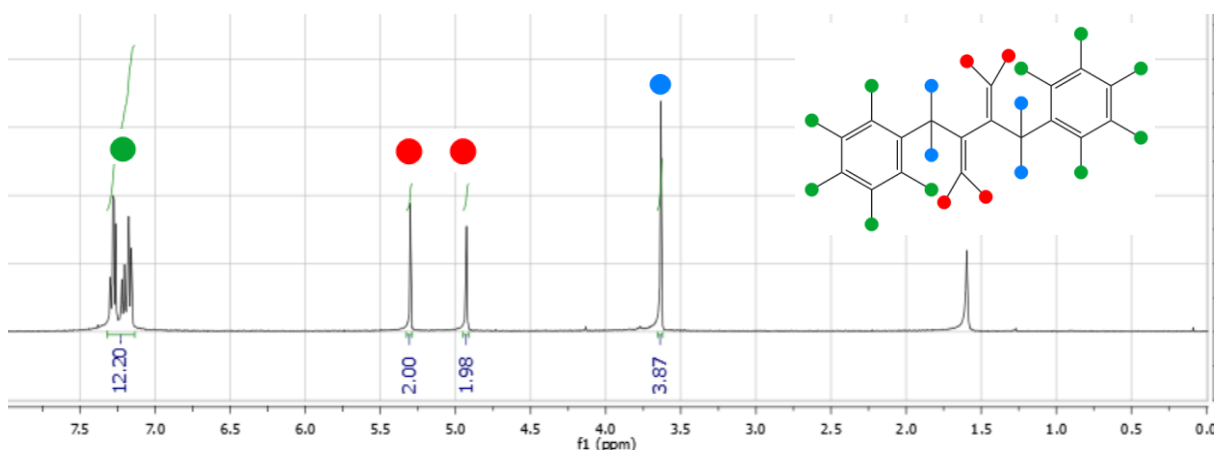
A Figura 21 mostra o espectro do DBBD na região do UV-Vis. Houve a aparição de uma banda em 222 nm, seguida por um ombro na região de 230-250 nm. Este dieno não apresentou bandas acima de 250 nm, ao contrário do DPBD.

**Figura 21.** Espectro UV-Vis do 2,3-dibenzil-1,3-butadieno.



Também foi feito o espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o DBBD, Figura 22, onde foram identificados picos na região de 7-7,5 ppm, correspondentes aos hidrogênios que compõe a região aromática da molécula. Estes picos são equivalentes à 12 hidrogênios, valor muito próximo ao teórico.

**Figura 22.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do 2,3-dibenzil-1,3-butadieno.



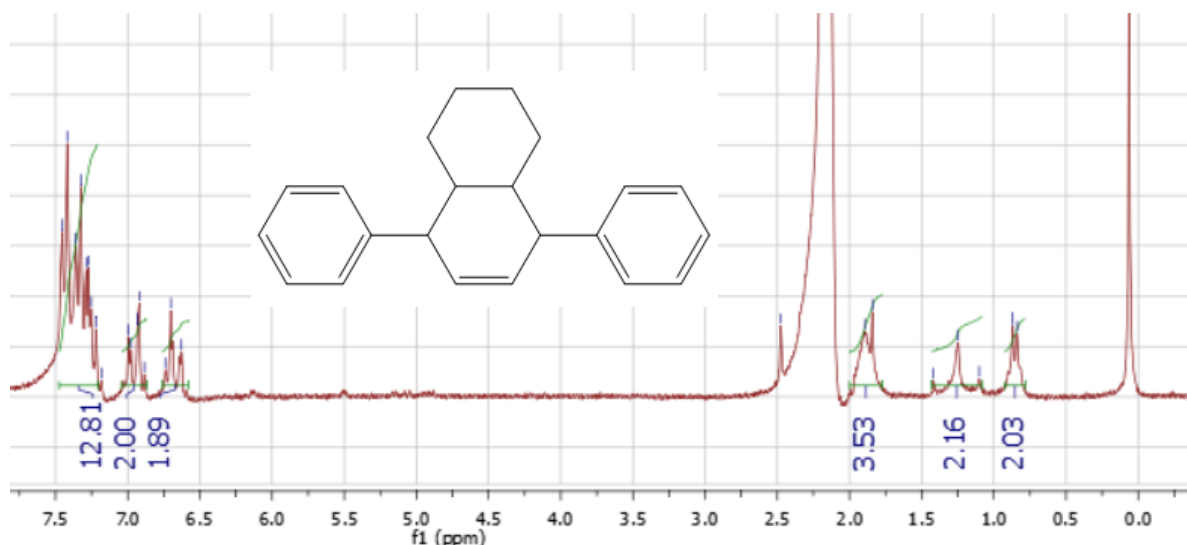
Os hidrogênios das ligações duplas centrais do dieno estão divididas em três picos. Dois picos em 4,8 ppm e 5,3 ppm, correspondentes aos 4 hidrogênios presentes nas ligações dos carbonos  $\text{sp}^2$  e um pico em 3,6 ppm, correspondente aos 4 hidrogênios das ligações dos carbonos  $\text{sp}^3$ .

#### 5.4 Reação de Diels-Alder entre DPDB/DBBD e cicloexeno

O aduto da reação entre cicloexeno e DPBD foi analisado por espectroscopia RMN  $^1\text{H}$ , Figura 23, e foram encontrados novos picos na região de  $\delta = 0,75\text{-}2,0$  ppm. O pico em 2-2,5 ppm foi considerado como sendo cicloexeno residual, já que o produto não foi purificado. Os novos picos em  $\delta = 0,75\text{-}2,0$  ppm podem ser relacionados aos hidrogênios ligados aos carbonos  $\text{sp}^3$  do aduto. A partir deste resultado, pôde-se fazer a relação em proporção para o aduto teórico e o experimental, conforme equação 1, sendo:

$$P = \frac{n^\circ \text{ Hs parcela não saturada}}{n^\circ \text{ Hs parcela saturada}} \quad (1)$$

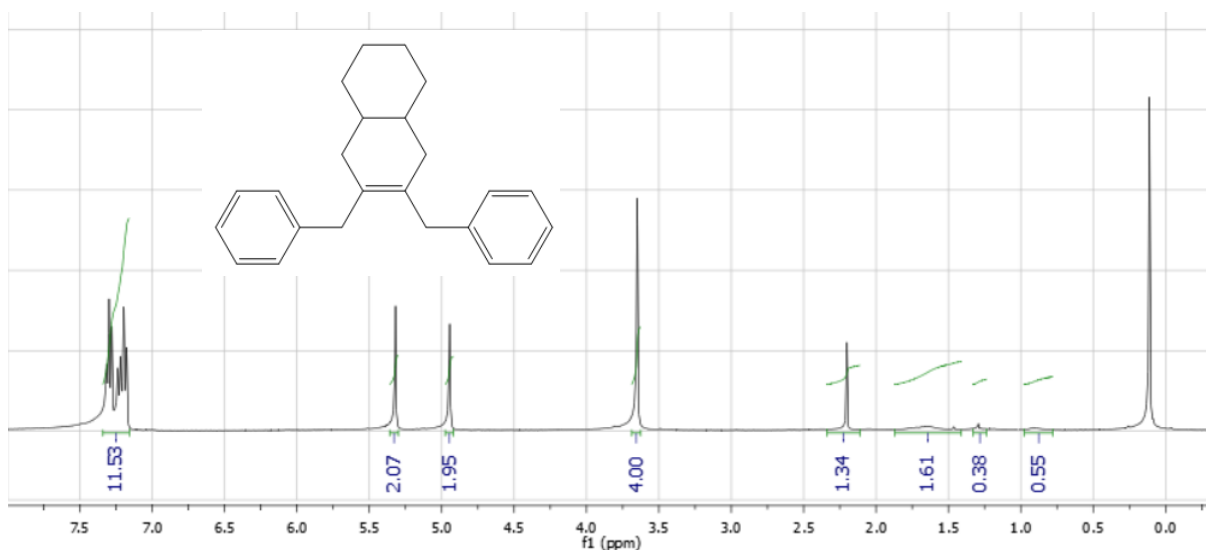
**Figura 23.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o aduto da reação entre cicloexeno e 1,4-difenil-1,3-butadieno.



A relação é necessária pois não foi feita a purificação do produto, fato que leva a misturas de picos do dieno e cicloexeno no espectro. Para o aduto teórico, tem-se que: 12H (insaturados) : 12H (saturados) = 1. Já para o aduto obtido experimentalmente, tem-se que:  $(12,81 + 2,00 + 1,89)\text{H} : (3,53 + 2,16 + 2,03)\text{H} = 16,7\text{H} : 7,72\text{H} = 2,16$ . Com isso, pode-se dizer que o aduto obtido foi formado apenas parcialmente, pois a relação entre parcela insaturada e saturada da molécula não obedece a proporção teórica. Contudo, esperava-se um pico na região de  $\delta = 4,5\text{-}6,5$  ppm pertencente ao hidrogênio da ligação dupla contida no aduto, juntamente com um pico região de  $\delta = 2,3\text{-}2,7$  ppm (correspondente aos hidrogênios benzílicos), que pode ter sido encoberto pelo pico que aparece desproporcional na mesma região.

Similarmente, o aduto da reação entre cicloexeno e 2,3-dibenzil-1,3-butadieno foi analisado por espectroscopia RMN  $^1\text{H}$ , como mostra a Figura 24. Novos picos puderam ser identificados na região de  $\delta = 0,75\text{-}2,25$  ppm, que corresponde aos hidrogênios ligados à carbonos saturados do aduto. Neste caso, também se pode utilizar da proporção do aduto teórico e do experimental.

**Figura 24.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o aduto da reação entre cicloexeno e 2,3-dibenzil-1,3-butadieno.



O aduto teórico apresenta proporção de 10 H (aromáticos) : 18 H (saturados) = 0,56. Já o aduto obtido experimentalmente mostra uma proporção de 11,53 H :  $(1,34 + 1,61 + 0,38 + 0,55)$  H = 11,53 H : 3,88 H = 2,97. Para este aduto, o pico na região de  $\delta = 2,25$  ppm pode corresponder aos hidrogênios benzílicos, assim como o pico da região  $\delta = 1,5$ -2,0 ppm pode ser relacionado aos hidrogênios ligados aos carbonos adjacentes à ligação dupla. Os picos na região de  $\delta = 0,75$ -1,75 ppm condizem com o deslocamento químico de hidrogênios ligados aos carbonos secundários.

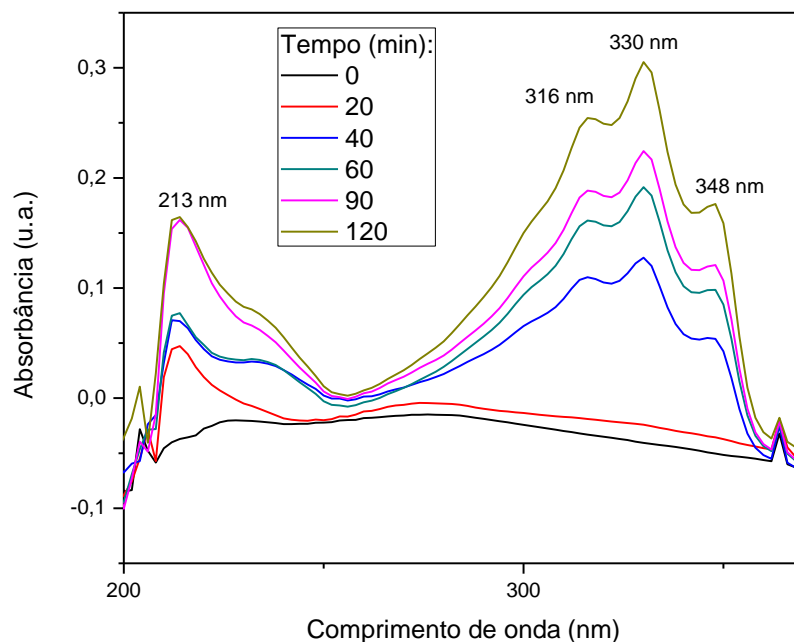
A partir destes resultados, foi possível inferir a eficiência dos dienos estudados, mesmo que tenha sido mostrado uma proporção baixa entre os adutos formados com ambos os dienos, eles demonstraram servir para a realização de captura.

## 5.5 Captura do $\text{S}_2$ com DPBD/DBBD a partir de Reação de Diels-Alder

### 5.5.1 1,4-difenil-1,3-butadieno (DPBD)

As reações de captura do  $\text{S}_2$  foram monitoradas por espectroscopia UV-Vis. A Figura 25 representa a varredura do espectro obtido ao longo da reação, de 120 min. Neste espectro, é possível identificar uma banda em 213 nm, que aparece juntamente com um ombro na região de 225-250 nm. Em 316-348 nm são vistas as mesmas bandas que já existiam no dieno puro, como mostrado na Figura 19.

**Figura 25.** Espectro de absorbância (u.a.) em função do comprimento de onda (nm) para a reação entre mCA/SO<sub>2</sub> e DPBD.



Conforme mostrado na Figura 25, no tempo de 0 min, não há a aparição de nenhuma banda tanto correspondente ao dieno quando à dessulfurização do mCA/SO<sub>2</sub>, situação que pode ocorrer por causa do solvente, cicloexano, que é um bom solvente quando se trata do enxofre, mas não tanto para o dieno. Assim que adicionado ao balão reacional, o dieno não é imediatamente solubilizado, o que só ocorre com o aumento da temperatura ao longo da reação. A troca de solvente não foi considerada, pois os estudos anteriores já traziam como base a cinética em cicloexano. Mudar o solvente acarretaria em divergências com estudos anteriores e desvio do foco no projeto atual. Com isso, optou-se por prosseguir os experimentos em cicloexano, que dentre os melhores solventes para enxofre, como clorobenzeno; benzeno e dissulfeto de carbono, é um dos menos agressivos ambiental e toxicamente.

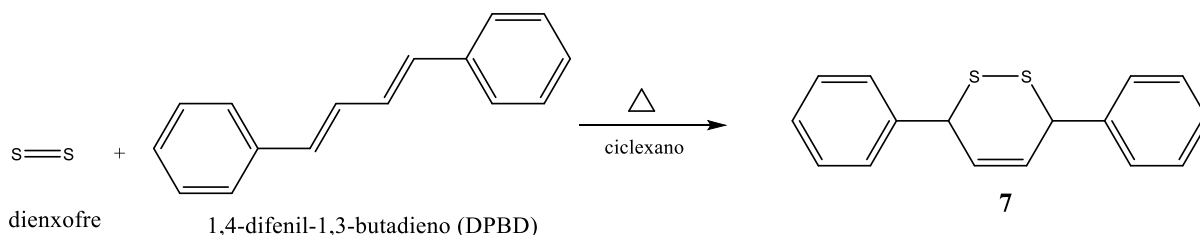
A partir de 20 min, na Figura 25, é vista a aparição de uma banda em 213 nm, muito próxima da região onde se tinha uma banda em 234 nm, no espectro do dieno puro. Portanto, ao comparar os dois espectros, é possível observar que eles podem ser diferenciados principalmente pela região inicial, em 213-250 nm.

Essa região provavelmente corresponde às ligações duplas do dieno, que são conjugadas entre si, e com os anéis aromáticos, como mostra a Figura 26. Entre os



espectros das Figuras 19 e 25, pode ser notado um deslocamento da banda de 234 nm para 213 nm. É possível que este deslocamento esteja relacionado à um deslocamento hipsocrômico, já que, quando, Figura 26, **7** é formado as ligações duplas do DPBD perdem a conjugação inicial que possuíam. Isso acontece porque são formados dois carbonos com hibridização  $sp^3$  entre os anéis e a ligação dupla de **7**, fazendo com que a banda correspondente a essa região no espectro seja levemente deslocada para um comprimento de onda menor do que o do dieno puro.

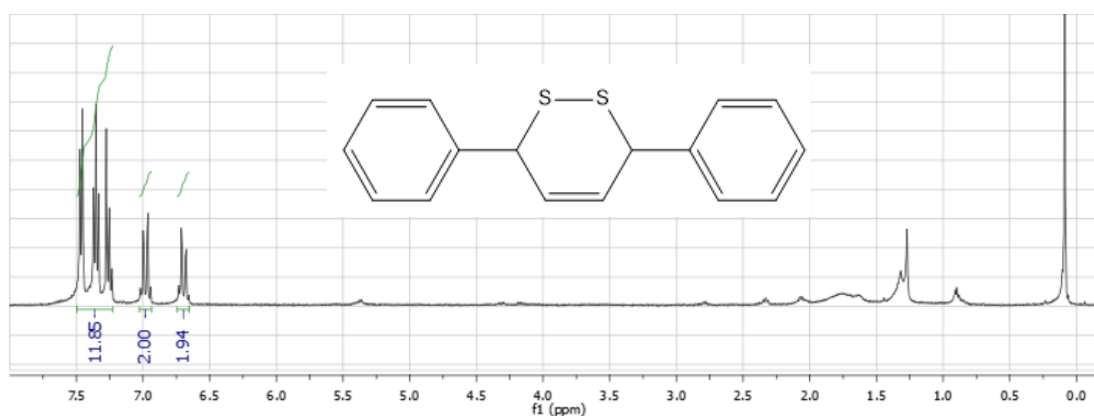
**Figura 26.** Reação de Diels-Alder entre DPBD e  $S_2$ , gerando o aduto **7**.



O não aparecimento da banda de absorção negativa em 215 nm, no espectro da reação, Figura 25a pode ser devido a supressão do  $S_4$  pela formação do aduto. Contudo, para investigar o espectro resultante entre o  $S_4$  e o aduto, seus espectros teóricos precisam ser calculados.

O aduto da reação também foi analisado por espectroscopia de RMN  $^1H$ , conforme mostra a Figura 27.

**Figura 27.** Espectro de RMN  $^1H$  para o produto da reação de Diels-Alder entre  $S_2$  e BPDB.



Com este espectro, é possível identificar a aparição de novos picos em  $\delta = 1,25\text{-}2,00$  ppm. Estes picos são provavelmente provenientes de vestígios de carvão ativado da reação. Era esperado que aparecessem novos picos em aproximadamente  $\delta = 4,0\text{-}5,0$  ppm, correspondente aos grupos metinos, que por serem hidrogênios benzílicos desblindados pelo anel aromático e pelo enxofre, sofreriam um deslocamento para regiões maiores do que  $\delta = 2,0$  ppm.

Também era esperado um pico na região de  $\delta = 6,0\text{-}6,5$  ppm, correspondente aos hidrogênios da ligação dupla do aduto. Esses hidrogênios deveriam aparecer nesta região também por influência do ambiente químico.

Com isso, a formação do aduto não pôde ser confirmada por RMN  $^1\text{H}$ . Uma das possíveis causas pode ser a concentração inicial de dienxofre em reação, que foi calculada como  $c_0: 0,05$  mmol. Como a liberação de  $\text{S}_2$  pela matriz de carbono é muito rápida, a quantidade de  $\text{S}_2$  que reagiu com o DPBD pode ser extremamente pequena, já que nos primeiros instantes da reação o dieno ainda não estava solubilizado.

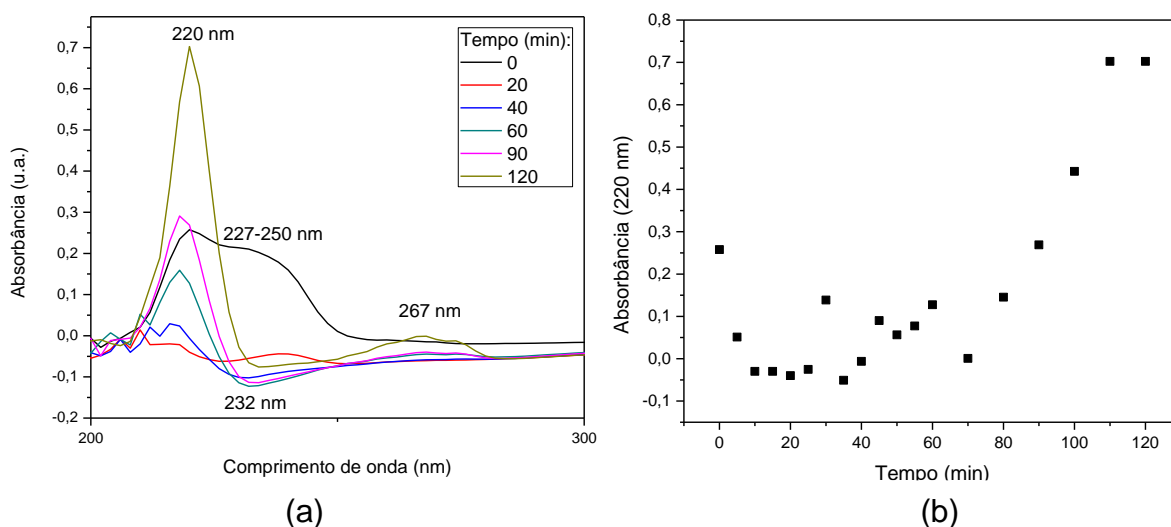
### **5.5.2 2,3-dibenzil-1,3-butadieno (DBBD)**

Para a reação de mCA/ $\text{SO}_2$  com DBBD, conforme a Figura 28a, pode-se notar algumas regiões distintas importantes.

Aos primeiros instantes da reação, no tempo de 0 min, é notada a aparição de uma banda que pode essencialmente representar o dieno puro, com um máximo em 220 nm e ombro na região de 227-250 nm, muito próximo ao observado na Figura 19. Com isso, também se pode inferir que o DBBD mostrou uma solubilidade maior em cicloexano quando comparado com o DPBD, pois logo no tempo zero, a temperatura ambiente, seu espectro já pode ser identificado.

Aos 20 min de reação, é possível ver que o máximo e o ombro, em 220 nm e 227-250 nm, respectivamente, desapareceram. Isso traz indícios da ocorrência de uma reação, já que a partir de 40 min, a banda em 220 nm voltou a crescer, mas desta vez sem a presença do ombro. Como esse dieno não apresentava conjugação, não era esperado que a banda em 220 nm fosse deslocada quando formasse o aduto **7**, como mostra a Figura 28a.

**Figura 28.** (a) Espectro de absorvância (u.a.) em função do comprimento de onda (nm) para a reação entre mCA/SO<sub>2</sub> e DPBD. (b) Gráfico de Absorvância (220 nm) em função do tempo (min).

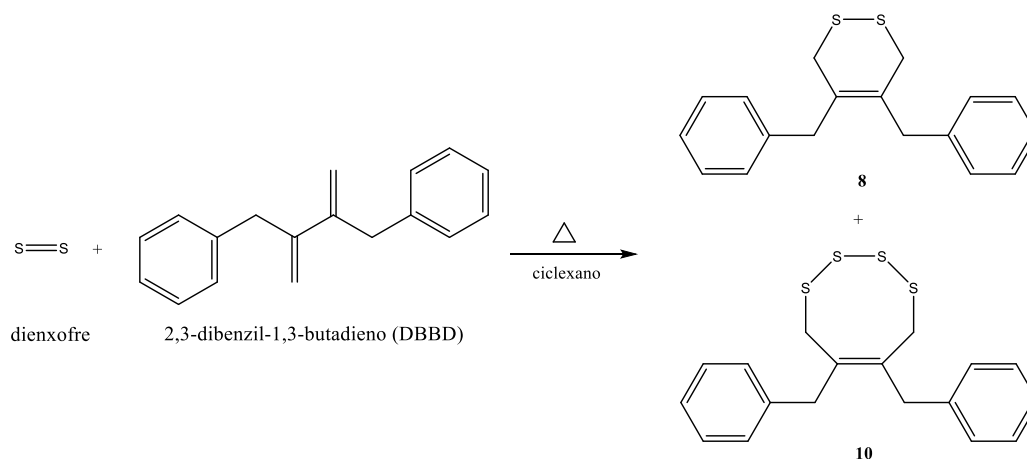


Na Figura 28b pode ser visto o gráfico de absorvância em 220 nm em função do tempo (min). O comportamento da função descreve um consumo da espécie que absorve em 220 nm, seguido de um período de estabilização e consequentemente o ressurgimento e crescimento deste máximo até 120 min de reação. O desaparecimento do espectro característico do dieno, seguido do aparecimento de uma banda na região de 220 nm pode estar relacionada com o consumo deste dieno para a formação de Figura 29, **8**. Como o DBBD é mais solúvel em cicloexano, estaria mais disponível para a captura de S<sub>2</sub> aos primeiros minutos de reação.

Outra observação é o aparecimento de uma banda com absorvância negativa, em aproximadamente 232 nm a partir de 40 min, que se mantém estável e depois cresce até o nível da linha base, aos 120 min. Esse mínimo, quando comparado com a Figura 16a, que corresponde à reação de dessulfurização, é deslocado de 215 nm a 232 nm. Isso pode significar que além de reagir com S<sub>2</sub>, o DBBD possa formar um aduto com o S<sub>4</sub>, conforme a Figura 29, **10**. Reações de captura de S<sub>2</sub> a partir de reação de Diels-Alder podem formar adutos contendo anéis com quatro, dois e um enxofre.<sup>31</sup>

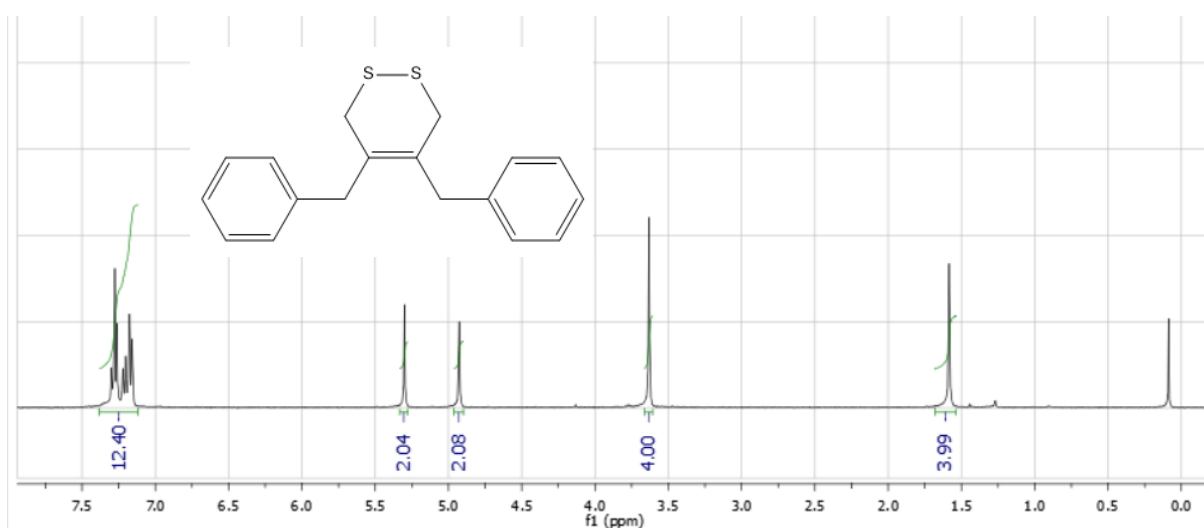
A banda em 267 nm se localiza em uma região onde é provável a aparição de máximos correspondentes à parte aromática do aduto. Essa banda pode estar relacionada também à formação de um novo composto, já que nessa região não haviam máximos correspondentes ao dieno puro.

**Figura 29.** Reação de Diels-Alder entre DBBD e S<sub>2</sub>, gerando os adutos **8** e **10**.



Também foi realizada a análise de espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H para o aduto da reação, conforme a Figura 30.

**Figura 30.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H para o produto da reação entre S<sub>2</sub> e DBBD.



O espectro do aduto da reação de captura de S<sub>2</sub> com DBBD também não mostrou bons resultados. Eram esperadas bandas na região de  $\delta = 3,0$ -3,5 ppm, correspondentes aos 8 hidrogênios pertencentes aos grupos metileno do aduto. O espectro apenas mostra as bandas já vistas para o DBBD puro, na Figura 21. Assim como no caso do DPBD, é possível que a formação do aduto seja tão pequena, por causa da concentração inicial de S<sub>2</sub>, que não seja possível analisá-lo por RMN <sup>1</sup>H.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi estudada a reação de dessulfurização do mCA/SO<sub>2</sub> em cicloexano e os resultados comparados com os obtidos anteriormente por este grupo de pesquisa. Os resultados obtidos por espectroscopia UV-Vis mostraram um máximo decrescente em 230 nm e um mínimo ascendente em 215 nm, confirmando a aparição de dois intermediários na reação de dessulfurização, correspondentes ao S<sub>2</sub> e S<sub>4</sub>.

Para capturar e estudar o intermediário S<sub>2</sub>, foram escolhidos dois dienos. O 1,4-difenil-1,3-butadieno (DPBD), que é um dieno conjugado e o 2,3-dibenzil-1,3-butadieno (DBBD), que não possui tal característica. Primeiramente, foi sintetizado o cicloexeno a partir de cicloexanol, para realizar reações de testes com os dienos. E, foram obtidos espectros de RMN <sup>1</sup>H que indicaram a presença dos adutos pretendidos.

Foram realizadas duas reações para captura do S<sub>2</sub>, em cicloexano, gerado a partir de mCA/SO<sub>2</sub> e capturado utilizando os dois dienos diferentes. Nestas reações, foram obtidos resultados por UV-Vis, como o deslocamento de uma banda na reação entre mCA/SO<sub>2</sub> e DPBD, que infere na quebra de conjugação do dieno, sugerindo assim a formação de um novo aduto. Para o segundo dieno, DBBD, também foram observadas mudanças no espectro conforme a reação, Figura 28a, como o desaparecimento do espectro do dieno puro, seguido pelo aparecimento de novas bandas, que indicariam um aduto sendo formado. Nestes espectros, não foi notada a aparição de um mínimo em 215 nm, como no espectro de dessulfurização de mCA/SO<sub>2</sub>. Com isso, é possível inferir a possibilidade de uma inibição da formação do intermediário S<sub>4</sub>. No caso da reação com o DBBD, há a aparição de um mínimo em 232 nm, que se mantém estável ao longo da reação. Esse mínimo pode estar relacionado ao dieno que reagiu com o resultado da dimerização do dienxofre, S<sub>4</sub>, formando um anel de oito membros com o dieno.

Os resultados para a reação de captura obtidos por RMN <sup>1</sup>H não foram satisfatórios. Não houve formação de aduto suficiente para a identificação de novas bandas no espectro, como era esperado. Um dos motivos que podem ter levado a isso é a concentração inicial de S<sub>2</sub> liberado. Se essa concentração fosse aumentada, com a massa de mCA/SO<sub>2</sub>, haveria o problema de a conversão de S<sub>2</sub> em S<sub>4</sub> ser

ainda mais rápida, o que complicaria a captura pelos dienos, que à temperatura ambiente não estão completamente solubilizados em cicloexano.

Uma solução para o problema poderia ser a troca do solvente. Trabalhos publicados mostraram que é possível capturar  $S_2$  com DBBD, liberando-o a partir de 1,4-diselenotetrasulfetos.<sup>31,35</sup> Nestes estudos, foi utilizado clorobenzeno como solvente, além de outras condições experimentais. Contudo, para a troca do solvente no presente trabalho, seria necessário primeiramente estudar a cinética de dessulfurização do mCA/ $SO_2$  em clorobenzeno. Para que se saiba como ocorre a liberação das espécies em outro solvente que não cicloexano. Já que a velocidade com que o  $S_2$  se dimeriza em  $S_4$  depende também da eficiência do solvente empregado, uma vez que para que a reação aconteça,  $S_2$  precisa primeiramente ser liberado da matriz de carbono. Com isso, há também a problemática do acompanhamento da reação por UV-Vis, já que solventes benzênicos tendem a absorver na mesma região do que as ligações S-S, em comprimentos de onda menores do que 300 nm.

Com isso, os resultados apresentados abrem outras possibilidades como examinar o comportamento da dessulfurização em outros solventes, assim como a captura do  $S_2$  utilizando outros dienos. Há também a necessidade de purificação dos adutos, assim que as condições reacionais forem otimizadas. E para melhores análises, podem ser utilizadas as espectroscopias de RMN  $^{33}S$  e  $^{13}C$ . Por fim, há também a possibilidade do estudo do alótropo  $S_4$ , levando a uma compreensão mais completa do mecanismo da reação.

## 7 REFERÊNCIAS

1. Taylor, P. A history of flue gas desulfurization systems since 1850: Research, development and demonstration. *J. Air Pollut. Control Assoc.* **27**, 948–961 (1977).
2. U.S. Energy Information Administration. EIA Outlook 2013. (2017). doi:www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2016).pdf
3. Moreira, R. de F. P. M. Estudos Sobre a Formação de Sulfeto de Carbono e Redução de Dióxido de Enxofre em Matrizes Carbonáceas. (Universidade Federal de Santa Catarina, 1994).
4. Tarnowski, M. I. Cinética da Dessulfurização de Carbonos Modificados por SO<sub>2</sub>: Polimerização dos Intermediários Alotrópicos do Enxofre. (Universidade Federal de Santa Catarina, 2018).
5. Pierson, H. O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes. *Handb. Carbon, Graph. Diam. Fullerenes* 25–69 (1993). doi:http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-8155-1339-1.50008-6
6. Collins, A. T. The optical and electronic properties of semiconducting diamond. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **342**, 233–244 (1993).
7. Castro, K. M. de. Reatividade de Intermediários Inseridos em Matriz de Carbono: Reação com Nucleófilos. (Universidade Federal de Santa Catarina, 2008).
8. Smanioto, A. Obtenção, Caracterização e Funcionalização Seletiva de Óxido de Grafeno com Espécies Sulfuradas e Fragmentos Orgânicos. (Universidade Federal de Santa Catarina, 2015).
9. Scienceline, U. Why is diamond harder than coal if they are both made up of carbon? Disponível em: <http://scienceline.ucsb.edu/getkey.php?key=4545>. (Acessado em: 1 nov 2018)
10. Andronov, L. Estrutura molecular do fullereno c60 - imagem de stock. (2012). Disponível em: <https://pt.depositphotos.com/12083423/stock-photo-fullerene-c60-molecular-structure.html>. (Acessado em: 1 nov 2018)
11. King, C. K. R. Nanotubes and Carbon Fibers. Available at: <https://worldofnanoscience.weebly.com/nanotube--carbon-fiber-overview.html>. (Accessed: 14th November 2018)
12. Ashkenasy, G., Cahen, D., Cohen, R., Shanzer, A. & Vilan, A. Molecular

- engineering of semiconductor surfaces and devices. *Acc. Chem. Res.* **35**, 121–128 (2002).
13. Lepsoe, R. Chemistry of Sulfur Dioxide Reduction. *Ind. Eng. Chem.* **32**, 910–918 (1940).
  14. Siller, C. W. Carbon Disulfide from Sulfur Dioxide and Anthracite. *Ind. Eng. Chem.* **40**, 1227–1233 (1948).
  15. Humeres, E., Moreira, R. F. P. M. & Peruch, G. B. Reduction of SO<sub>2</sub> on different carbons. *Carbon N. Y.* **40**, 751–760 (2002).
  16. Humeres, E., Peruch, G. B., Moreira, R. F. P. M. & Schreiner, W. Reactive intermediates of the reduction of SO<sub>2</sub> on activated carbon. *J. Phys. Org. Chem.* **16**, 824–830 (2003).
  17. Jr, J. R. P., Resende, S. M. & Humeres, E. Chemisorption of SO<sub>2</sub> on graphite surface: A theoretical ab initio and ideal lattice gas model study. *Chem. Phys.* **314**, 127–133 (2005).
  18. Humeres, E. & Moreira, R. D. F. P. M. Kinetics and mechanisms in flow systems: reduction of SO<sub>2</sub> on carbons. *J. Phys. Org. Chem.* **25**, 1012–1026 (2012).
  19. Humeres, E., Peruch, M. D. G. B., Moreira, R. F. P. M. & Schreiner, W. Reduction of sulfur dioxide on carbons catalyzed by salts. *Int. J. Mol. Sci.* **6**, 130–142 (2005).
  20. Humeres, E., Debacher, N. A., Moreira, R. D. F. P. M. & Santaballa, J. A. Reactive Site Model of the Reduction of SO<sub>2</sub> on Graphite. *J. Phys. Chem. C* **121**, 14649–14657 (2017).
  21. Steliou, K. S. P. Y. X. Diatomic Sulfur. *Ace. Chem. Res.* **24**, 341–350 (1991).
  22. LaMer, V. K. & Kenyon, A. S. Kinetics of the formation of monodispersed sulfur sols from thiosulfate and acid. *J. Colloid Sci.* **2**, 257–264 (1947).
  23. Steudel, R., Jensen, D., Göbel, P. & Hugo, P. Optical Absorption Spectra of the Homocyclic Sulfur Molecules S<sub>n</sub> (n = 6, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 20) in Solution. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **92**, 118–122 (1988).
  24. Wong, M. W. Quantum-Chemical Calculations of Sulfur-Rich Compounds. 1–30 (2003). doi:10.1007/b13180
  25. Oommen, T. V. Spectra and Reactions of Elemental Sulfur. (University of Whashington, 1970).
  26. Ando, Wataru; Sonobe, Hideki; Akasaka, T. Generation of Singlet Diatomic



- Sulfur from 9,10-epidithio-9,10-dihydroanthracene. *Tetrahedron Lett.* **28**, 6653–6656 (1987).
27. Pretsch; Clerc; Seibl; Simon. UV/VIS-Absorption of Simple Chromophores. in *Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds* U10 (Springer-Verlag, 1989).
  28. Brocksom, T. J. *et al.* A Reação de Diels-Alder no início do século vinte um. *Quim. Nova* **33**, 2211–2218 (2010).
  29. Helper, C. Diels-Alder Reaction. Available at: <http://www.chemhelper.com/dielsalder.html>. (Accessed: 1st November 2018)
  30. Carey, F. A. & Sundberg, R. J. Advanced Organic Chemistry. in 475–475 (Springer, 2007).
  31. Rys, A. Z. Diselenide-assisted sulfuration of dienes. *Tetrahedron Lett.* **45**, 9181–9184 (2004).
  32. Armarego, W. L. F. & Christina Chai. Purification of Laboratory Chemicals. in 203–203 (Elsevier, 2009).
  33. Paulo Coelho, C. S. Synthesis of trans-cyclohexane-1,2-diol. in *Comprehensive Organic Chemistry Experiments for the Laboratory Classroom* 235–235 (Royal Society of Chemistry, 216AD).
  34. Weast, R. C. *Handbook of Chemistry and Physics*. (CRC Press, 1983).
  35. Schmidt, M. & Görl, U. 5,5-Dimethyl-1,2-dithia-3,7-diselenacycloheptane- A Storable Source of Disulfur, S<sub>2</sub>. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **26**, 887–888 (1987).

## 8 ANEXOS

### ANEXO I - Mecanismo da redução de SO<sub>2</sub> a partir da descarboxilação do TBA.<sup>20</sup>

